



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

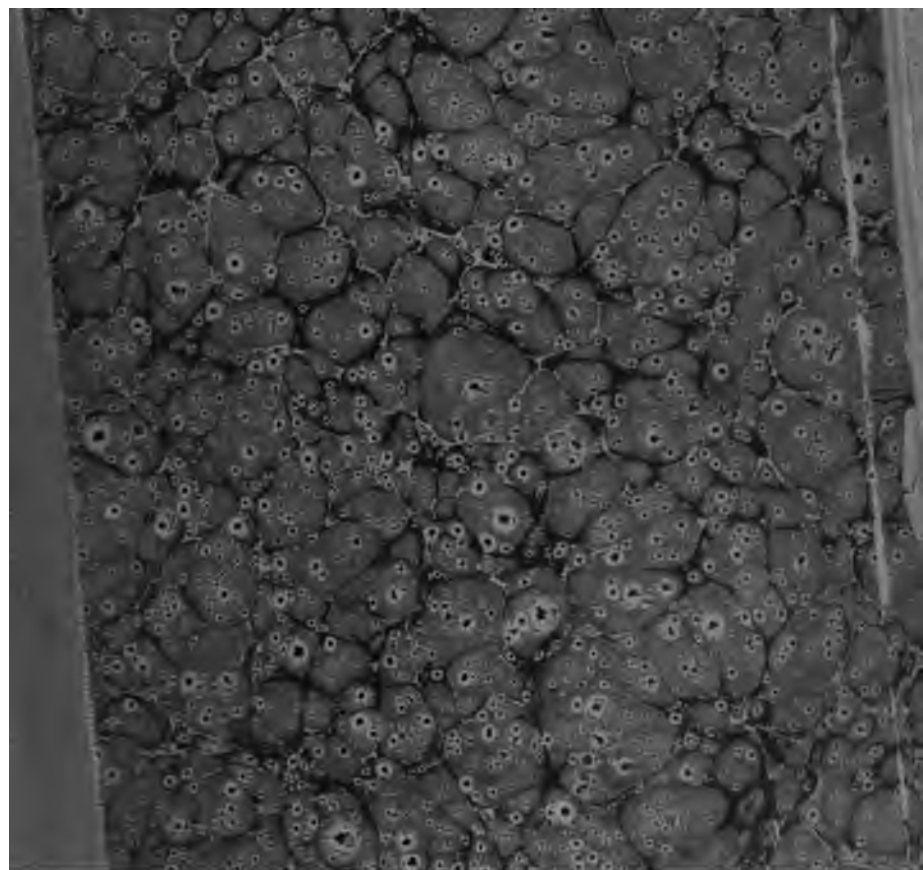
Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>











BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

3 .

Paris. — Société d'imprimerie PAUL DUPONT, 41, rue Jean-Jacques-Rousseau

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT
LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES
PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ
L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE
PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER
LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMITÉ DE RÉDACTION :

MM. PH. DE CLERMONT, P.-T. CLÈVE, V. DESHAYES,
CH. FRIEDEL, CH. GIRARD, E. GRIMAU, A. HENNINGER, F. LE BLANC,
E. NÖLTING, W. CHESSNER DE CONINCK, A. PABST, M. PRUD'HOMME, G. SALET,
TH. SCHNEIDER, C. VINCENT, ED. WILLM, A. WURTZ.

COLLABORATEURS :

MM. G. DE BECHI, A. ÉTARD, AD. FAUGONNIER, A. FERNBACH, H. GALL, X. ROCQUES

Secrétaire de la Rédaction : M. Th. SCHNEIDER.

ANNÉE 1883

1^{er} SEMESTRE. — NOUVELLE SÉRIE. TOME XXXIX.

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Boulevard Saint-Germain, en face de l'École de Médecine

LIBRARY OF THE
LELAND STANFORD JR. UNIVERSITY

Q. 390/0

SIGNATURES DES RÉDACTEURS DU BULLETIN.

MAR 5 1900

MM. P. ADAM.....	P. A.	MM. E. GRIMAU.....	E.
G. DE BECHI.	G. DE B.	A. HENNINGER. . .	A.
PH. DE CLERMONT..	PH. DE C.	W. CECHESSNER.....	W
P.-T. CLÈVE.....	P.-T. C.	A. PABST.....	A.
A. ETARD.....	A. E.	X. ROCQUES.....	X.
AD. FAUCONNIER..	AD. F.	G. SALET..	G.
A. FERNBACH.....	A. FB.	TH. SCHNEIDER....	T.
CH. FRIEDEL. . . .	CH. F.	ED. WILLM.....	EI
H. GALL.....	H. G.	AD. WURTZ.....	A.
CH. GIRARD.....	CH. G.		

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 8 DÉCEMBRE 1882.

Présidence de M. Berthelot.

Inprimés adressés à la Société :

La lumière électrique, t. VII, n^o 36 et 47.

Première note sur un nouvel emploi de l'électrolyse dans la teinture et dans l'impression, par M. F. GOPPELSRÖDER.

The textile record, t. VIII, n^o 11, novembre 1882, Philadelphie.

M. FAURE, pharmacien, 32, rue Saint-Roch, est nommé membre résident.

M. J. GROLOUS présente quelques considérations sur les formules chimiques moyennes. Il n'est pas vrai que la moyenne des compositions centésimales de deux corps réponde toujours à la moyenne de leurs formules chimiques. Ainsi la composition centésimale de l'alcool méthylique est : C=87,50; H=12,50; O=50,00 : ce qui correspond à la formule CH_4O .

La composition centésimale de l'alcool propylique est : C=60,00; H=13,33; O=26,67 et sa formule est $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}$.

La composition centésimale *moyenne* des deux corps précédents est : C=48,75; H=12,92; O=38,33, composition qui ne répond nullement à la formule chimique moyenne $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$ qui est celle de l'alcool éthylique. A celle-ci correspondent en effet les proportions centésimales : C=52,17; H=13,04; O=34,78. On voit qu'elles diffèrent notablement des proportions centésimales *moyennes* calculées précédemment.

2 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

L'auteur s'est donc proposé de rechercher par le calcul quelles conditions la moyenne des compositions centésimale deux corps répond à la moyenne de leurs formules chimiques. Représentant par A, B, C... les éléments qui entrent dans la position de ces corps, et par $A^aB^bC^c$... leurs formules chimiques, et s'appuyant sur des considérations d'ordre purement mathématique, l'auteur arrive à cette conclusion :

Pour que la composition centésimale moyenne de deux corps réponde à la moyenne de leurs formules chimiques, il faut suffir qu'ils soient isomères ou qu'ils aient même poids moléculaire.

M. KLEIN rend compte de ses études sur l'isomorphisme des masses.

M. LE CHATELIER a étudié, en collaboration avec M. MALLARD, l'enregistrement photographique des flammes.

M. RIBAN fait connaître une méthode de transformation du phosphate tricalcique en composés chlorés du phosphore.

M. GAL envoie à la Société ses recherches sur le passage des liqueurs alcooliques à travers les membranes.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Etudes sur la combustion des mélanges gazeux explosifs
par MM. MALLARD et LE CHATELIER.

Nous avons été chargés, par la *commission du grisou*, d'étudier les propriétés explosives des mélanges de grisou et d'air qui se forment spontanément dans les mines de houille, et y occasionnent trop souvent de si terribles accidents.

Les questions qui ont principalement attiré notre attention sont : la *température d'inflammation*, la *vitesse de propagation de la flamme*, la *pression et la température de combustion*, et enfin le *refroidissement* des gaz produits par la combustion. Nous avons étendu ces recherches, à cause de l'intérêt théorique qu'elles peuvent présenter, à quelques gaz autres que le grisou ou le méthane, notamment à l'hydrogène et à l'oxyde de carbone.

I. TEMPÉRATURE D'INFLAMMATION.

Nous avons employé, pour mesurer les températures d'inflammation, un pyromètre en porcelaine chauffé dans un four à

Perrot; nous le faisons fonctionner alternativement comme thermomètre à air et comme chambre de combustion. Un robinet en verre à deux voies permettait de le mettre en communication, d'une part avec une machine pneumatique, d'autre part avec des tubes mesureurs remplis soit d'air, soit du mélange gazeux expérimenté.

Pour mesurer la température du pyromètre, on y faisait le vide, puis on le laissait remplir d'air en mesurant le volume qui y rentrait ainsi. La connaissance de ce volume permettait d'obtenir, par un calcul très simple, la température. Cette détermination faite, on faisait le vide, et on laissait rentrer le mélange gazeux en s'assurant si la combustion se produisait ou non à cette température. On reconnaissait que la combustion s'était produite, soit par le bruit de l'explosion, soit par le changement de volume qui accompagne la combinaison de la plupart des gaz entre eux.

Ce mode d'expérimentation suppose que la température du four reste un certain temps stationnaire, résultat qu'il est en réalité presque impossible d'obtenir. On devait donc faire deux mesures de température : une avant, une après chaque expérience, et on en prenait la moyenne ; cette façon d'opérer ne peut néanmoins donner de résultats exacts que si les variations de température sont très faibles. Cette nécessité d'attendre que la température fut devenue à peu près stationnaire, allongeait beaucoup la durée des expériences.

Quoi qu'il en soit, on répétait sur un même mélange gazeux un grand nombre d'expériences semblables, à des températures différant l'une de l'autre de quantités aussi petites que possible. On arrivait ainsi à trouver deux températures voisines, l'une supérieure, l'autre inférieure à la température d'inflammation. Les résultats obtenus par ce procédé sont très concordants, comme le prouvent les sept séries suivantes d'expériences effectuées sur le mélange tonnant d'hydrogène et d'air.

Mélange tonnant d'hydrogène et d'air.

1 ^{re} série	540°-555°
2 ^e —	552°-577°
3 ^e —	550°-560°
4 ^e —	557°-562°
5 ^e —	539°-552°
6 ^e —	552°-557°
7 ^e —	552°-559°

4 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

La température de combustion de ce mélange est donc 552°, nombre compris dans les limites extrêmes de chacune des sept séries.

Pour les autres mélanges, nous nous sommes contentés de comprendre la température d'inflammation entre des limites beaucoup plus larges; pour arriver à les resserrer comme nous l'avions fait pour l'hydrogène, il faut en effet des tâtonnements nombreux qui exigent un temps extrêmement long. Le tableau suivant donne le résultat de nos expériences :

<i>Hydrogène.</i>		Température d'inflammation comprise entre
1° Hydrogène et oxygène (0,15O, 0,85H).....		560°-570°
— (0,30O, 0,70H).....		552°-569°
— (0,66O, 0,33H).....		530°-532°
2° Hydrogène et air (0,70 air et 0,30H ou 0,147O, 0,30H 0,553Az)		552°-553°
— (0,30 air et 0,70H ou 0,63O, 0,70H 0,237Az)		530°-570°
3° Hydrogène, oxygène et acide carbonique (0,15O, 0,35H, 0,50CO ²) ...		562°-592°
— — (0,21O, 0,49H, 0,30CO ²)...		560°-595°

<i>Oxyde de carbone.</i>		
1° Oxyde de carbone et oxygène (0,15O, 0,85CO).....		630°-650°
— (0,30O, 0,70CO).....		645°-650°
— (0,70O, 0,30CO).....		650°-680°
2° Oxyde de carbone et air (0,70 air et 0,30CO ou 0,147O, 0,30CO, 0,553Az).....		650°-657°
3° Oxyde de carbone, oxygène et acide carbonique (0,15O, 0,35CO, 0,50CO ²)		695°-715°
4° Oxyde de carbone, air et acide carbonique (0,35 air, 0,15CO, 0,50CO ²).....		715°-725°

<i>Formène.</i>		
Formène et oxygène (0,70O, 0,30C ² H ⁴).....		600°-650°
— (0,30O, 0,70C ² H ⁴).....		640°-660°

Le résultat le plus saillant de ces expériences est que la température d'inflammation du mélange tonnant d'hydrogène, d'oxyde de carbone et de formène, est peu modifiée par l'addition d'une proportion même considérable de gaz étrangers. Les écarts

les plus grands ont été obtenus avec l'addition d'acide carbonique aux mélanges d'oxyde de carbone. L'action de ce gaz sur le mélange d'hydrogène a été beaucoup plus faible. Ce résultat conduirait donc à supposer que la température d'inflammation d'un mélange gazeux est influencée d'une façon particulière par les produits de sa combustion.

Nous n'avons pas pu appliquer le même mode d'expérimentation aux mélanges d'air et de formène dont la combinaison n'est accompagnée d'aucun changement de volume, et ne produit pas une explosion assez violente pour se manifester au dehors du pyromètre. Nous avons cherché à déterminer la température d'inflammation de ce mélange en le faisant passer dans un tube en porcelaine chauffé dans un four; un thermomètre à air placé à côté en donnait approximativement la température. On était averti de l'inflammation par la flamme qui venait sortir du tube en porcelaine pour pénétrer dans un tube en verre disposé à cet effet. Les résultats de ces expériences ont été très discordants. Les nombres varient d'une expérience à l'autre en restant compris entre 600 et 750°. Ces incertitudes proviennent vraisemblablement des différences de température que présentent le tube et le thermomètre entre eux et entre leurs différents points, différence de température qu'il est bien difficile d'éviter quand la flamme n'enveloppe pas les appareils d'une façon complètement symétrique.

La température d'inflammation des mélanges de formène et d'air est dans tous les cas inférieure à 750° et probablement très voisine de 640°. Ce résultat est en désaccord complet avec l'opinion généralement reçue que le grisou ne s'enflamme qu'au-dessus de 1000°. Davy avait reconnu qu'il est impossible d'allumer le grisou au contact d'une barre de fer chauffée au blanc éblouissant. Il admettait que les flammes seules pouvaient produire cet effet. Ces différences s'expliquent par une particularité très remarquable qui accompagne l'inflammation du grisou.

Nous avons reconnu que les mélanges de formène avec l'air ou l'oxygène, introduits dans le tube ou le pyromètre à une température voisine de 800° s'enflammaient toujours, mais ne le font jamais qu'au bout d'un certain temps : les mélanges d'hydrogène et ceux d'oxyde de carbone au contraire s'enflament toujours immédiatement. Quand la température de l'appareil dépasse peu celle d'inflammation, le retard pour les mélanges explosifs de

formène s'est élevé quelquefois jusqu'à 5 ou 6 secondes; il diminue rapidement quand la température s'élève et devient insupportable vers 1000°. Ce retard ne provient pas du temps nécessaire pour l'échauffement du gaz, car dans nos expériences l'équilibre de température devait s'établir en quelques dixièmes de seconde.

Le fait constaté par Davy s'explique aisément par ces observations. Le gaz circulant au contact du métal chauffé ne subit pendant un temps suffisamment long l'action de la température. Si cette explication est exacte, tout artifice s'opposant à la circulation du gaz amènera l'inflammation; c'est ce que l'expérience a pleinement vérifié. Nous avons répété l'expérience de Davy remplaçant la barre de fer par un creuset de fer renversé; les gaz chauds devaient s'accumuler au sommet de la cavité et y rester le temps voulu pour la production de l'inflammation. Nous avons en effet toujours obtenu l'inflammation dans ces conditions en chauffant simplement le creuset au rouge ordinaire.

Nous avons vainement cherché l'explication de ce phénomène. La première hypothèse est que le formène n'est pas combustible à la température de 700°, mais qu'il se décompose lentement en produits combustibles à cette température. La combustion d'une petite quantité de ceux-ci échaufferait assez la masse pour amener l'inflammation du tonnant non encore décomposé. Mais il nous a pas été possible de constater la décomposition d'une quantité appréciable de formène, en soumettant ce gaz pendant un quart d'heure à la température de 800°.

Quelle que soit d'ailleurs leur explication, ces faits présentent une grande importance au point de vue pratique; ils montrent que, contrairement à ce qui était admis généralement, des corps portés au rouge, tels que treillis des lampes, amadou, etc., peuvent, dans des conditions spéciales, amener l'inflammation du grisou et, par suite, occasionner de graves accidents.

Recherches sur le passage des liqueurs alcooliques à travers les membranes; par M. M. GAL.

On enseigne généralement que l'alcool conservé dans des vessies se concentre avec le temps. Nous avons eu l'idée de vérifier cette assertion et de faire quelques expériences relatives à ce phénomène, qui est du reste assez complexe.

Il y a en effet lieu de considérer : 1° le passage des liquides à travers la partie de la membrane baignée par ceux-ci; 2° le p

sage des gaz qui constituent l'atmosphère au-dessus des liquides.

Dans cette première note, nous ne publions que la partie de nos expériences dans laquelle nous avons seulement observé la résultante de ces deux actions, et nous pouvons déjà dire que les résultats que nous avons obtenus sont loin de concorder avec ceux des observateurs précédents, qui tous avaient négligé l'influence que l'état atmosphérique extérieur pouvait avoir sur la marche du phénomène.

Le 1^{er} juin 1881 nous avons mis dans une vessie un litre d'alcool pesant 90° à l'aréomètre centésimal de Gay-Lussac. L'expérience était disposée dans un laboratoire dont la température était très élevée à cette époque de l'année. L'évaporation à travers la membrane a marché très vite, et le liquide s'est concentré, mais lentement, et seulement de trois degrés en quinze jours; au bout de ce temps, il ne restait plus de quoi plonger l'aréomètre.

Du 28 juin au 16 juillet de la même année, alors que la température était des plus élevées, nous avons exposé dans le même laboratoire deux vessies contenant l'une de l'alcool à 70°, l'autre de l'alcool à 50°.

Dans la première vessie, la concentration s'est faite régulièrement et a atteint 94°. Dans la seconde, le liquide après être tombé de 50° à 43°, degré auquel il s'est maintenu pendant trois jours, a gagné, par une ascension presque brusque, neuf degrés en quatre jours et est monté jusqu'à 52°. Dans les deux cas l'évaporation a été très rapide, et, chose qui concorde avec les résultats donnés par les observateurs antérieurs, elle a été plus rapide pour l'alcool le moins concentré.

Jusqu'ici les expériences que nous avons rapportées ne font que confirmer ce qu'on enseigne généralement, que l'alcool enfermé dans des vessies se concentre.

Il n'en est pas de même des expériences suivantes. Elles ont duré du 24 octobre au 1^{er} décembre. Naturellement, la température s'est beaucoup abaissée; aux chaleurs exceptionnelles de juillet a succédé une saison humide, froide et pluvieuse et souvent accompagnée de brouillard. Des vessies contenant l'une de l'alcool à 68°, l'autre de l'alcool à 48° sont disposées de la même façon que les précédentes, dans le même endroit. Dans les deux vessies la concentration décroît avec rapidité.

De 68° l'alcool contenu dans la première finit par ne plus peser

que 25°. En trente-sept jours, il perd quarante-trois degrés 1°,16 par jour en moyenne.

De 48°, l'alcool contenu dans la seconde finit par ne plus peser que 12° le 26 novembre. En trente-trois jours, il perd trente degrés, soit 1°,06 par jour en moyenne. Le 26 novembre, vessie contenant l'alcool le plus concentré renferme 360 centimètres cubes de liquide et la vessie contenant l'alcool le moins concentré en renferme encore 395. L'évaporation n'a donc été plus rapide du côté où il y avait moins d'alcool, au contraire.

Enfin nous avons encore observé un autre litre d'alcool pesant 72° qui, renfermé dans une vessie le 20 novembre, ne pesait plus que 53° le 8 décembre. La concentration décroissait en moyenne de 1° par jour.

Devant ces résultats, où l'influence de la température et l'état hygrométrique du milieu extérieur paraissent tenir un rôle si évident, nous avons, en manière de contre-épreuve, fait des expériences suivantes.

1° Nous avons mis des vessies remplies d'alcool à différents degrés dans des cloches contenant une atmosphère maintenue sèche au moyen de chaux vive, à une température à peu près constante de + 10°, et nous avons vu le titre alcoolique du liquide augmenter d'une manière régulière.

2° Des vessies placées dans une atmosphère saturée de vapeurs d'eau ont fourni un alcool de plus en plus faible.

Ces observations et ces expériences mettent bien en évidence l'influence de l'atmosphère ambiante sur le titre alcoolique des liquides enfermés dans les vessies.

Tout n'est donc pas dit sur le sujet qui nous occupe, depuis que Sœmmering a publié son important travail dans les *Mémoires de l'Académie de Munich* (1812-1814-1824). Les résultats obtenus par ce célèbre anatomiste sont acceptés sans réserve par tous les auteurs; ils ont surtout été fortifiés par les recherches de Liebig (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 1849, 3^e série, t. 25) qui est en quelque sorte parvenu à l'intimité du phénomène, mais qui ne l'a pas analysé dans tous ses détails. Il s'agissait en effet d'expliquer « Comment la filtration d'un liquide à travers une membrane animale n'est pas en rapport avec la mobilité des molécules » et comment « un mélange d'alcool et d'eau passe en quantité d'autant plus grande qu'il contient moins d'alcool. » Les explications de Liebig, ainsi que celles qu'ont données, depuis, les différents

auteurs, supposent toutes, plus ou moins, que la membrane possède une affinité plus grande pour l'eau que pour l'alcool, qu'elle exerce une attraction plus énergique sur les liquides qui la *touchent*. Longet parle même d'une action élective exercée par la membrane, et il reproche à la théorie que Poisson et Magnus ont donnée des phénomènes capillaires « de supprimer l'action de la substance intermédiaire » (Longet, *Physiol.*, t. 1).

Le défaut, selon nous, des explications auxquelles nous faisons allusion, du moins en ce qui concerne l'évaporation de l'alcool à l'air libre, c'est de trop parler du rôle de la membrane, et pas assez des circonstances extérieures. Si en effet la membrane et la nature du liquide interviennent seules activement dans le phénomène, celui-ci, pour une membrane et un liquide donnés, aurait toujours lieu dans le même sens. Nos expériences prouvent que le phénomène peut se produire en sens inverse, et ce ne sont pas les seules qui aient mis en défaut ce qu'il y a d'absolu dans la règle posée par Sæmmering, acceptée dans la suite par les nombreux auteurs qui se sont occupés de la question.

En 1819, van Mons (*Ann. gén. des Sc. phys.*, par Bory de Saint-Vincent, Drapiez et v. Mons, Bruxelles, 1819, t. 1) rapporte les expériences de Sæmmering, mais ayant fait quelques expériences personnelles, il arrive à des résultats qui diffèrent quelquefois de ceux qu'a obtenus l'anatomiste allemand. Il n'en tire aucune conclusion. Nous voyons cependant qu'il se préoccupe du milieu ambiant. Ainsi, il enferme une vessie pleine d'alcool sous une cloche avec du muriate de chaux. Dans ces conditions, l'alcool qui marquait le premier jour 16° (Baumé) ne marque plus, deux jours après que 15°. Une autre vessie placée dans la cave, à l'humidité laisse décroître le degré d'une eau-de-vie de 40° (Baumé) à 19°.

D'autre part, John (de Berlin) rapporte (*Chemische Schrift*, t. VI, 1821) qu'en voulant répéter les expériences de Sæmmering avec de l'alcool à 63°, il a obtenu, plus d'un an après, un liquide très affaibli. Sæmmering critique cette expérience et reproche à John d'avoir opéré dans un lieu humide. Donc Sæmmering admet implicitement qu'une des conditions pour que l'alcool se concentre dans les vessies, c'est qu'elles soient placées dans un milieu sec.

Pour conclure, nous dirons que, sans nier l'influence particulière que peut avoir l'action réciproque de la membrane et du liquide en présence, nous pensons que cette influence est subor-

donnée à des conditions d'équilibre avec le milieu extérieur que si la nature du liquide et celle du diaphragme jouent un rôle, il n'en faut pas attribuer un moins important à la température à l'état hygrométrique de l'atmosphère ambiante. Pour ce phénomène se complique encore du phénomène de l'action de la masse et de la tension des vapeurs qui sont en présence le liquide alcoolique croît ou décroît en concentration, suivant les vapeurs qu'il émet se trouvent, à leur sortie de la membrane en présence d'une masse infinie d'air humide ou d'air sec peut prévoir un ensemble de conditions pour lesquelles le coefficient de concentration se maintiendra fixe, et confirmer ainsi une fois de plus l'analogie remarquable démontrée par M. St. Claire-Deville, entre les phénomènes de vaporisation et de dissociation.

En terminant cet exposé je dois exprimer tous mes remerciements à M. le Dr Ernous, mon collaborateur et ami, avec lequel je propose de continuer ces expériences en faisant varier la température, la pression, la nature du corps poreux, etc.

Sur l'isomorphisme de masse; par M. Dantel KLEIN.

A une époque déjà ancienne (décembre 1819), Mitscherlich a connu la loi de l'isomorphisme. Il l'énonçait comme il suit :

1° Deux corps sont dits isomorphes quand, présentant la même forme cristalline, ils sont susceptibles de cristalliser dans les mêmes cristaux.

2° Deux corps isomorphes possèdent une composition chimique analogue.

D'après Mitscherlich, il y avait donc corrélation entre l'analyse de composition, l'identité de forme cristalline et les circonstances physiques de la cristallisation.

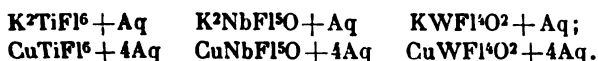
Sa théorie de l'isomorphisme avait pour but d'établir l'identité de fonctions chimiques d'un certain nombre de composés simples (acides arsénique, phosphorique; baryte, strontianite, oxyde de plomb; carbonates de fer, de zinc, de chaux, de magnésie).

Elle ne paraît plus correspondre à l'état actuel de la science et doit être modifiée pour pouvoir expliquer certains faits nouveaux, certaines exceptions, dont le nombre augmente chaque jour.

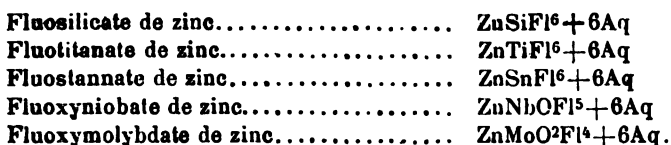
Nous allons énumérer ces exceptions, et faire voir qu'elles

trent toutes dans un nouvel énoncé, que nous proposons de substituer à celui de Mitscherlich :

1° Un des chimistes les plus éminents qui se soient jamais occupés de chimie minérale et de cristallographie, M. de Marignac, regarde comme isomorphes les fluorures doubles de titane, les oxyfluorures doubles de niobium, et les oxyfluorures doubles de tungstène. Il a reconnu l'isomorphisme des fluosels et fluoxysels suivants :



Il en est de même des fluosels de zinc qui forment la série suivante :



L'isomorphisme des fluosilicates, des fluotitanates et des fluostannates de zinc n'a rien d'étonnant, mais comment faire rentrer dans la loi de Mitscherlich l'isomorphisme de ces fluosels avec les deux oxyfluorures qui suivent ?

Il faudrait admettre que l'oxygène est un élément isomorphe du fluor, et cet isomorphisme n'aurait été constaté que dans deux composés.

Il est vrai que la modification allotropique de l'oxygène, l'ozone, se comporte en bien des circonstances comme un corps haloïde, mais il faudrait admettre que dans ces fluoxysels l'oxygène est à l'état d'ozone, ce qui n'est point démontré : aussi cette explication ne nous paraît point devoir être admise, bien qu'elle ait été proposée par M. de Marignac.

2° M. Scheibler (1), dans sa belle étude sur les métatungstates, a reconnu que ces sels peuvent être rangés en trois classes, d'après la forme cristalline :

A. Métatungstates cristallisant en octaèdres basés, du système quadratique.

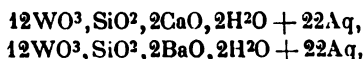
B. Métatungstates cristallisant dans le système clinorhombique.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. 83, p. 273.

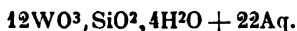
C. Métatungstates cristallisant en octaèdres quadratiques sentant les angles de l'octaèdre régulier.

Il a reconnu l'isomorphisme parfait de la plupart des métatungstates octaédriques et clinorhombiques, bien qu'ils soient lo renfermer la même quantité d'eau de cristallisation.

3° M. de Marignac, dans sa belle étude des silicotungstat reconnu l'isomorphisme parfait des silicotungstates acide baryte et de chaux



avec l'acide silicotungstique rhomboédrique :



Il a de plus constaté l'identité de formes du silicotungst monosodique $12\text{WO}^3, \text{SiO}^2, \text{Na}^2\text{O}, 3\text{H}^2\text{O} + 14\text{Aq}$ et du sel é dique $12\text{WO}^3, \text{SiO}^2, 2\text{Na}^2\text{O}, 2\text{H}^2\text{O} + 11\text{Aq}$.

Il paraît avoir trouvé la véritable explication de ces phénomè explication qu'il a étendue aux faits découverts par M. Scheil mais sans l'étendre à toutes les exceptions à la loi de Mitscl lich qu'on connaissait alors et qu'il avait découvertes dans l'é des fluosels et des fluoxysels.

« C'est, dit-il, que deux composés renfermant un élément un groupe d'éléments communs, qui en forment de beauco plus grande partie en poids, peuvent être isomorphes, quand l même ils n'ont pas une constitution atomique semblable (1).

4° M. Wyruboff a signalé depuis longtemps l'isomorphi du sulfate de sodium anhydre SO^4Na^2 , et du chromate de sodi hydraté $\text{CrO}^4\text{Na}^2 + 2\text{Aq}$, ce qui lui a donné les doutes les p sérieux au sujet des phénomènes d'isomorphisme : il propose distinguer l'isomorphisme chimique de l'isomorphisme physi

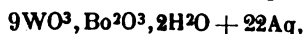
5° M. Fock (2) a récemment observé l'isomorphisme des ct rures doubles $3\text{KCl}, \text{InCl}^3 + 1\frac{1}{2}\text{Aq}$ et $3\text{KCl}, \text{TiCl}^3 + 2\text{Aq}$, c quoique différant par une demi-molécule d'eau, ont même fo et cristallisent ensemble en toutes proportions.

6° Enfin, nous-même, au cours de notre étude sur les tung borates, avons eu l'occasion de signaler de nombreuses exc tions à la loi de Mitscherlich.

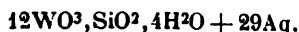
(1) *Annales de chimie et de physique*, 4^e série, t. 3, p. 39.

(2) *Zeitschrift für Krystallographie* t. 6, p. 160.

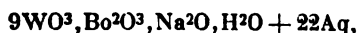
Nous avons décrit un acide tungstoborique



isomorphe avec l'acide silicotungstique de M. de Marignac



Un tungstoborate monosodique :



isomorphe des acides précédents; un tungstoborate de baryum $9\text{WO}^3, \text{Bo}^2\text{O}^3, 2\text{BaO} + 18\text{Aq}$ isomorphe du métatungstate de baryum de M. Scheibler $4\text{WO}^3, \text{BaO} + 9\text{Aq}$ et un tungstoborate diammonique $9\text{WO}^3, \text{Bo}^2\text{O}^3, 2\text{AzH}^4\text{O}, 2\text{H}^2\text{O} + 19\text{Aq}$, isomorphe d'un métatungstate d'ammonium décrit par M. de Marignac (1).

Il ne s'agit pas simplement ici d'identité de forme cristalline, mais bien d'isomorphisme proprement dit. Entre toutes les expériences qui nous ont permis d'établir ces faits, nous citerons simplement la suivante : Une solution sursaturée de tungstoborate dibarytique cristallise au contact d'un cristal de métatungstate de baryum.

On voit donc que le nombre des exceptions à la loi de Mitscherlich est considérable.

A l'époque où ce savant publiait ses belles recherches, les chimistes n'étudiaient que des combinaisons relativement simples, les idées de lois limites et de lois approchées n'avaient pas cours, et il est possible qu'un très grand nombre de faits du genre de ceux que nous signalons aient passé inaperçus.

Nous proposons de modifier comme il suit l'énoncé de la loi de l'isomorphisme :

1° Deux corps sont dits isomorphes quand ils présentent la même forme cristalline et sont susceptibles de cristalliser en toutes proportions (ou en proportions très variables) dans les mêmes cristaux.

2° Deux corps isomorphes possèdent une composition chimique analogue (*isomorphisme de constitution*), ou sont formés, pour la plus grande partie, d'un groupe d'éléments communs ou de fonction chimique analogue (*isomorphisme de masse*).

Le cas des composés formés par une masse prédominante d'éléments communs ou de fonction chimique semblable est celui de toutes les substances que nous venons d'énumérer comme fai-

(1) *Annales de chimie et de physique*, 4^e série t. 3, p. 76.

sant exception à la loi de l'isomorphisme telle qu'on l'énonce puis 1819.

Pour certains composés isomorphes l'isomorphisme peut aussi bien être un isomorphisme de constitution qu'un isomorphisme de masse.

Dirons-nous, avec quelques minéralogistes, que l'identité des formes cristallines suffit pour établir l'isomorphisme, et quand cette identité de formes est accompagnée d'une identité de propriétés optiques ? Ce serait aller trop loin et accorder aux caractères cristallographiques une importance exagérée.

Malgré la brillante expérience de Sénarmont sur l'orient de l'azotate sodique déposé sur un cristal de calcite, nous ne visagerons point ces composés comme isomorphes, à moins qu'on n'obtienne, par dissolution dans des dissolvants appropriés, des cristaux bien définis, où les deux sels seront mélangés.

Rien ne prouve *à priori* que pareille expérience soit impossible, mais le fait seul qu'elle n'ait pas été tentée doit nous réserver notre jugement, car on ne raisonne que sur des faits des faits bien observés.

La définition de l'isomorphisme paraît d'ailleurs avoir diversement interprétée. Auguste Laurent, dans son troisième mémoire sur la série du phényle (*Revue scientifique et industrielle* du Dr Quesneville, t. 3, p. 27), considère comme isomorphes les dérivés chlorés, bromés et nitrés du phénol par le fait qu'ils cristallisent sous des formes dérivant de la même forme primitive.

C'est là une extension abusive de la loi de l'isomorphisme énoncé qui, comme celui de toutes les lois physiques, doit être limitatif, et qu'il ne faut pas détourner de sa signification précise.

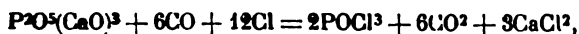
Ces dérivés chlorés, bromés et nitrés ayant même constitution chimique, étant des variantes du type phénol, peuvent bien être isomorphes, mais Laurent ne prouve pas cet isomorphisme.

Sur une méthode de transformation du phosphate tricalcique en composés chlorés du phosphore ; par M. J. RIBAN.

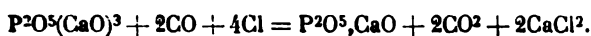
On sait que le phosphate tricalcique est irréductible par le charbon ; mais il se réduit au rouge vif, suivant M. Cary-Mandrand, sous l'influence simultanée du charbon et du chlore, avec formation de phosphore, de trichlorure ou de pentachlorure, suivant les conditions de l'expérience.

J'ai constaté qu'à des températures peu élevées, bien inférieures au rouge naissant, le chlore et le charbon ne réduisent plus la molécule phosphorique (1); il en est de même si je substitue au carbone l'oxyde de carbone. Mais j'ai trouvé que si l'on fait passer à la fois du chlore et de l'oxyde de carbone sur un mélange de charbon et de phosphate tricalcique, celui-ci est intégralement transformé, à basse température, en oxychlorure de phosphore, POCl_3 , avec production de chlorure de calcium et d'acide carbonique.

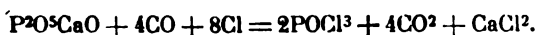
L'agent réducteur est l'oxyde de carbone. Le charbon, indispensable, n'intervient pas chimiquement dans la réaction; on le retrouve sensiblement inaltéré après l'opération; il agit, sans doute, comme corps auxiliaire, en condensant les gaz et déterminant dès lors l'action chimique, comme cela a lieu pour d'autres réactions encore inexplicées.



sera l'équation totale du phénomène; mais il présente en réalité deux phases distinctes, ainsi qu'il résulte de mes analyses; dans la première, le chlore et l'oxyde de carbone sont employés à la transformation du phosphate tricalcique en métaphosphate de chaux et chlorure de calcium, sans production d'acide phosphorique libre :



Dans la deuxième période, le mélange gazeux change le métaphosphate en oxychlorure de phosphore qui distille à partir de ce moment :



J'effectue ces réactions dans un bain d'huile, par conséquent à une température relativement basse et tout à fait inattendue, l'oxychlorure de phosphore se formant déjà, dans mes expériences, quoique lentement, à la température de 180° . On introduit dans un long tube de verre du noir animal en grains, desséché, qui

(1) Avec le chlore et le charbon seuls, on observe une légère action qui se borne à la formation d'une petite quantité de chlorure de calcium et de métaphosphate de chaux, mais la réduction ne va pas au delà, ce qui tient sans doute à cette circonstance que dans les orthophosphates, d'après les recherches de MM. Berthelot et Louguinine, le premier équivalent de base fixé sur l'acide phosphorique dégage plus de chaleur que les deux autres et s'y trouve combiné à un titre différent.

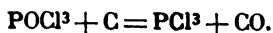
représente un mélange bien intime et poreux de phosphore chaux et de charbon. Le tube est maintenu dans un vase d'huile, portée à la température de 330-340°, à laquelle la formation s'effectue plus rapidement. Puis on fait passer alternativement du chlore et de l'oxyde de carbone, ce dernier par un gazomètre. On ne recueille presque point de produit liquide à l'origine, les gaz étant d'abord employés, ainsi qu'il est dit plus haut, à la transformation du phosphate en métaphosphate mais bientôt l'oxychlorure de phosphore distille régulièrement dans un récipient refroidi.

On obtient ainsi, de premier jet, et en quelques heures, des poids d'oxychlorure représentant environ les $\frac{3}{4}$ du poids du phosphate de chaux mis en expérience. Alors la réaction ralentit, puis s'arrête, parce que la grande quantité de chlorure de calcium formé obstrue les pores du charbon et empêche la pénétration des gaz. Il suffit, en effet, de lessiver la masse avec de l'eau et de la soumettre encore à l'action du mélange gazeux pour arriver à la transformation intégrale du phosphate.

On peut substituer au noir animal un mélange de phosphore tricalcique quelconque et de charbon; mais celui-ci, moins intime et moins poreux, ne fournit pas d'aussi bons résultats, du moins dans les expériences sur une petite échelle.

L'oxychlorure de phosphore obtenu est à peu près pur; il suffit de le rectifier pour le débarrasser d'un peu de chlore libre et d'oxychlorure de carbone qu'il tient en dissolution, ces produits gazeux disparaissant dès la première application de chaleur.

Il était intéressant de changer maintenant l'oxychlorure de phosphore en trichlorure; j'ai pensé que cette transformation s'effectuerait sous l'influence du charbon, en vertu de l'équation suivante :



Il suffit, en effet, de faire passer l'oxychlorure en vapeur dans une longue colonne de charbon de bois portée au rouge dans un tube en verre de Bohême pour le changer en trichlorure. On dégage, soit de l'oxyde de carbone pur, soit ce même gaz mélangé d'un peu d'acide carbonique, suivant la longueur de la colonne de charbon et la température, ainsi qu'il était aisé de le reconnaître.

Le trichlorure peut être, comme à l'ordinaire, changé en per-

chlorure, et tous les corps chlorés qui précèdent, traités par l'eau, fourniront les acides correspondants du phosphore. On réalise ainsi la formation de tous ces composés du phosphore, sans passer par ce métalloïde préalablement isolé.

Cette nouvelle méthode, action simultanée de l'oxyde de carbone et du chlore à basse température en présence d'un corps poreux, le charbon, constitue un moyen puissant de réduction et de chloruration, qui me paraît devoir être d'une application assez générale. Je l'ai essayée sur divers corps, et notamment sur l'alumine, qui est réduite, à la température du bain d'huile, avec une grande facilité, et changée en chlorure d'aluminium qui se sublime et cristallise dans le courant gazeux.

Les vases de verre dans lesquels on effectue toutes ces opérations ne sont pas sensiblement attaqués.

Ces transformations, outre l'intérêt scientifique qu'elles peuvent présenter, seront peut-être de quelque utilité dans l'industrie. Celle-ci trouverait là un moyen facile d'obtenir, à basse température, certains chlorures métalliques et de l'oxychlorure de phosphore propre à la préparation des chlorures de radicaux organiques. On le produirait directement avec le minerai, le phosphate de chaux. Ces températures exigent peu de combustible, et l'on n'a plus à redouter la destruction si rapide des appareils par le feu et les réactifs.

Sur les états isomériques des sels haloïdes ;
par M. BERTHELOT.

1. On sait que l'*iodure de mercure* est dimorphe et se présente sous deux états cristallisés distincts, le jaune et le rouge, seul stable à froid. J'ai étudié la chaleur dégagée par leur métamorphose réciproque. Pour l'évaluer avec certitude, il est nécessaire de réaliser un état final toujours identique, en formant un sel double soluble, au moyen de l'iodure de potassium : en effet, j'ai observé que l'iodure de mercure, alors même qu'il a repris l'apparence rouge, peut contenir encore de l'iodure jaune pendant un temps parfois fort long. L'iodure jaune paraît d'ailleurs se dissoudre comme tel dans certains dissolvants, tel que l'alcool. Définitive, j'ai trouvé :

HgI jaune, devenant HgI rouge (227^{gr}), dégage + 1cal,5
Hg liq. + I solide = HgI jaune, + 15cal,5; HgI rouge + 17cal,0

2. La formation de l'*iodure d'argent* précipité dégage des

quantités de chaleur qui peuvent aller croissant pendant quelques minutes (*Essai de mécan. chim.*, t. 2, p. 185). J'ai repris l'étude, précisé les conditions du phénomène, ses limites et relations avec l'état antérieur des corps générateurs.

L'ordre relatif suivant lequel on mêle les liqueurs est ici important. L'iodure de potassium étant versé dans l'azote d'argent, les états se succèdent si vite, que le thermomètre indique seulement l'état final au bout du temps indispensable pour qu'il se mette en équilibre.

Au contraire, l'azotate d'argent, versé dans l'iodure de potassium étendu, à 11°, donne lieu à des dégagements de chaleur successifs et croissants pendant plusieurs minutes.

Ainsi, l'état final des deux précipités étant le même, l'état final de l'iodure d'argent peut varier de $+6^{\text{cal}},6$; chiffre inférieur sans doute à celui que l'on observerait si l'on pouvait saisir précipité à l'instant même de sa formation et dans les conditions où sa constitution se rapproche le plus possible de celle l'iodure alcalin dont il dérive (1).

Pour assigner la limite de ces changements au bout d'un temps quelconque, j'amène l'iodure d'argent à un état final toujours identique en le dissolvant dans le cyanure de potassium. J'ai reconnu ainsi que tous les états amorphes réalisés, soit au bout de quelques minutes, soit par la conservation à froid, soit par l'échauffement à 200°, sont identiques, contrairement à ce que l'on aurait pu croire. En outre, ces états amorphes sont transformables dans l'état cristallisé, en vertu d'une série de travaux moléculaires dont la somme est sensiblement nulle.

En effet, tous ces états, aussi bien que l'état cristallisé, dissolvent dans le cyanure de potassium avec le même dégagement de chaleur.

On a encore :

$\text{Ag} + \text{I solide} = \text{AgI cristallisé} + 14^{\text{cal}},3$; AgI amorphe , de $17^{\text{cal}},7$ à $14^{\text{cal}},3$.

3. Soit le *chlorure d'argent*.

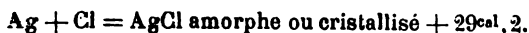
J'ai trouvé que ce corps, pris aussitôt après sa précipitation ou bien après quarante-huit heures de repos, ou bien après dessiccation à 200°, ou bien enfin dans l'état cristallisé, dégage le

(1) Voir mes observations analogues sur les carbonates d'argent et plomb, sur les oxydes de chrome et d'aluminium, etc. *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. 4, p. 174, 176 et 177.

jours la même quantité de chaleur en se dissolvant dans le cyanure de potassium.

La conclusion est la même. Les variations de l'état initial amorphe sont trop rapides pour avoir pu être observées.

On a d'ailleurs



4. Le cyanure d'argent précipité, examiné aussitôt ou après quarante-huit heures, a été trouvé identique.



5. Le bromure d'argent se comporte comme l'iodure, suivant l'ordre relatif des mélanges. L'écart atteint $+ 3^{\text{cal}}, 0$.

Au contraire, le bromure d'argent, précipité et redissous aussitôt ; le bromure lavé et conservé quarante-huit heures ; enfin le sel séché à 200° et le même sel cristallisé, étant dissous dans le cyanure de potassium, ont dégagé des quantités de chaleur identiques. On a dès lors :



6. Pour pénétrer plus avant dans l'intelligence du phénomène, tâchons de préparer l'iodure d'argent, non par double décomposition, mais en le séparant simplement d'un sel double au moyen de l'eau. J'ai trouvé, en effet, que l'iodure d'argent, au moment même où il se sépare, n'a pas acquis son état définitif, l'écart étant représenté par $1^{\text{cal}}, 6$ et davantage. En outre, la combinaison de l'iodure de potassium solide et de l'iodure d'argent absorbe de la chaleur, si on l'évalue depuis l'état final de l'iodure d'argent. La formation de l'iodure double ayant lieu par synthèse directe, cette absorption paraît contraire aux analogies ; ce qui conduit à admettre que l'iodure d'argent qui concourt à former la combinaison y entre, non sous son état final, mais sous un certain état initial différent, de l'ordre de ceux qui se succèdent réellement lors de sa précipitation.

La conclusion est d'autant plus vraisemblable que la décomposition de l'iodure double par l'eau manifeste précisément divers états successifs de l'iodure d'argent. Or, la synthèse du composé double aurait lieu avec dégagement de chaleur, si l'on prenait pour état initial le premier de ceux qui ont pu être manifestés par précipitation. La formation du sel double : $\text{AgI} \cdot 3\text{KI} \cdot \text{HO}$

dégagerait alors $+4,7$, au lieu d'absorber : $-1,9$; celle composée : $2 \text{ AgI} \cdot 3 \text{ KI} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$: $+12,5$, au lieu d'absorber : -0 . Tout se passerait donc conformément aux règles thermochimiques.

Je rappellerai que la synthèse de l'acétylène et celle du sulfure de carbone m'a déjà donné lieu de développer des expériences des considérations analogues. La synthèse de ces composés aussi bien que celle des iodures doubles d'argent, résulte du concours d'énergies de divers ordres : les unes empruntées aux actions chimiques proprement dites, lesquelles associent au dégagement de chaleur les corps composants, pris sous des états convenables; les autres empruntées aux actions calorifiques ou électriques, lesquelles ramènent les composants à ces états isomériques convenables.

M. Mendéléeff vient de reproduire à cet égard, dans des termes identiques, les considérations que j'avais présentées il y a quinze ans sur la synthèse de l'acétylène, en tant que dérivé de l'acétylène gazeux du carbone.

Les changements successifs de l'iodure d'argent formé par précipitation, au moyen de l'iodure de potassium, donnent lieu des remarques non moins importantes que les précédentes. En effet, tous ces changements s'opèrent dans l'état amorphe; le passage même de l'état final amorphe à l'état cristallisé répond à aucun phénomène thermique notable, c'est-à-dire que la somme des travaux accomplis dans ce passage est sensiblement nulle. C'est précisément ce que j'avais déjà établi pour le passage du soufre amorphe au soufre octaédrique.

J'ai démontré qu'il en est de même en chimie organique, toutes les fois que l'on passe d'un certain corps à un corps isomère, même fonction chimique. Au contraire, un dégagement de chaleur notable se produit en général lorsqu'il y a, soit changement de condensation (polymérie), soit changement de fonction chimique avec conservation de condensation. Mes conclusions à cet égard ont été confirmées par les observations ultérieures de M. Louguinine et de plusieurs autres savants.

On est ainsi conduit à admettre que les changements exothermiques accomplis dans l'état de l'iodure d'argent et des précipités analogues répondent, soit à une polymérisation, soit plutôt à un véritable changement de fonction chimique. Ce changement amènerait l'iodure d'argent, depuis une constitution analogue

celle des iodures alcalins qui l'engendrent par leur métamorphose, jusqu'à une constitution comparable à celle de l'iodure de mercure et des sels métalliques proprement dits.

Doubles décompositions des sels haloïdes d'argent;
par M. BERTHELOT.

Les réactions des sels haloïdes d'argent s'opèrent en vertu des mêmes principes que celles des sels haloïdes de mercure (voir ce Recueil, t. 28, p. 481). On observe de même des doubles décompositions directes, représentant le phénomène fondamental, et des phénomènes inverses, s'effectuant dans certaines conditions sur de faibles quantités de matière.

J'ai examiné dans un autre mémoire (1) les déplacements réciproques des hydracides combinés avec l'oxyde d'argent, et j'ai dit comment les réactions directes et principales, telles que le déplacement de l'acide chlorhydrique par les acides bromhydrique et iodhydrique, et celui de l'acide bromhydrique par l'acide iodhydrique, sont les conséquences de la théorie thermique.

HCl étendu + AgO, vers 15°, dégage..	+ 20,9	
HBr étendu + AgO dégage d'abord....	+ 22,3	puis... + 25,6
HI étendu + AgO —	+ 26,5	puis... + 32,4

J'ai dit aussi comment ces réactions peuvent être et sont en effet renversées, soit en présence de l'eau, soit en son absence, par la formation des *sels acides*, lorsque celle-ci dégage une quantité de chaleur capable de combler l'intervalle des chaleurs de neutralisation. De là un partage. Mais l'état de dissociation des sels acides ne leur permet de se former qu'en petite proportion, et l'équilibre résultant est réglé par le degré même de leur dissociation, lorsque tous les produits restent en présence. L'insolubilité des sels haloïdes d'argent introduit d'ailleurs dans cet ordre de phénomène les conditions spéciales qui régissent l'équilibre des systèmes hétérogènes (*Essai de mécan. chim.*, t. 2, p. 96 et 101). Au contraire, si l'un des produits vient à s'éliminer par volatilité, ou par diffusion dans un dissolvant, on rentre dans les conditions si bien définies par Berthollet, et la réaction inverse peut se développer jusqu'au bout. Nous allons retrouver les mêmes règles dans les doubles décompositions entre les sels haloïdes d'argent et de potassium.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. 23, p. 102.

I. *Cyanure et autres sels haloïdes.*

La chaleur de formation du cyanure double de potassium d'argent est telle qu'elle fournit une somme prépondérante quel que soit le sel haloïde d'argent mis en présence d'un excès de cyanure de potassium. La théorie prévoit et l'expérience confirme que le chlorure, le bromure, l'iodure d'argent, récemment précipités, se redissolvent, au même titre que le cyanure d'argent, dans le cyanure de potassium, la chaleur dégagée étant telle qu'elle établit dans tous les cas la transformation totale du sel haloïde en cyanure double. Ainsi, d'après mes mesures calorimétriques, le cyanogène s'empare complètement de l'argent dans tous les cas, en formant un sel double soluble; il déplace entièrement le chlore, le brome, l'iode par double décomposition malgré l'insolubilité des sels d'argent. Leur redissolution totale prouve qu'il n'y a pas partage sensible. Elle a lieu avec un dégagement de chaleur exactement égal au chiffre calculé d'après le principe du maximum thermique.

II. *Chlorures, bromures, iodures opposés entre eux.*

Lorsqu'on précipite le mélange de deux sels haloïdes, pris équivalents égaux, par deux équivalents d'azotate d'argent, la chaleur dégagée est sensiblement la somme des effets séparés ainsi les chlorobromure, chloro-iodure, bromo-iodure ne dégagent pas de chaleur notable, du moins à la température ordinaire.

Examinons maintenant comment l'azotate d'argent se répartit en présence de deux sels haloïdes dissous, employés chacun dans la proportion de 1^{re}, mêlés à l'avance et versés dans la solution du sel d'argent.

Il résulte des nombres que j'ai obtenus que la formation du sel d'argent qui dégage le plus de chaleur est tout à fait prépondérante.

On arrive à la même conclusion, par une voie plus directe encore, en précipitant le chlorure d'argent, sous un poids exactement connu, par le mélange de deux liqueurs titrées; on lave le précipité avec précaution, de façon à ne rien perdre, puis on le met tout humide en contact avec une solution titrée de bromure de potassium, on agite et on mesure la chaleur dégagée. De même, le bromure d'argent précipité, en présence d'une solution d'iodure de potassium.

La formation du bromure d'argent dans le premier cas, celle de l'iodure d'argent, dans le second, résulte de leur prépondérance thermique.

Cependant, une observation attentive prouve qu'il y a un léger partage et action inverse :

AgI précipité + 4KBr ($14q=2^{lit}$), à 10°, en dix minutes.. + 0,5 environ
AgBr précipité + 4KCl ($14q=2^{lit}$), à 10°, en onze minutes. + 0,4 environ

En même temps, il entre en dissolution une dose sensible d'iodure de potassium, dans le premier cas, de bromure de potassium, dans le second. Il y a donc déplacement inverse, phénomène sur lequel M. Potilitzine a appelé récemment l'attention. Ce phénomène, qui se développe peu à peu, atteint seulement quelques centièmes de matière ; mais il est moins simple que le savant auteur russe ne l'a supposé.

C'est ce que montrent les dégagements de chaleur, faibles mais pourtant sensibles, que je viens de signaler. Ils montrent qu'il ne s'agit pas d'une substitution pure et simple, laquelle absorberait de la chaleur, et ils résultent de la formation d'un sel double et de la séparation sous forme solide du sel alcalin, qui en est la conséquence. En effet, une certaine dose de sel de potassium demeure fixée sur le précipité, comme je l'ai reconnu par l'analyse, en comparant la dose de ce sel à celle qui aurait été contenue normalement dans l'eau d'imbibition.

La formation de ces sels doubles peut être constatée plus facilement encore, en faisant digérer le chlorure d'argent précipité avec une solution de chlorure de potassium ($KCl=2^{lit}$) ; le bromure d'argent avec le bromure de potassium ($KBr=2^{lit}$) ; l'iodure d'argent avec l'iodure de potassium ($KI=2^{lit}$). Il s'agit ici de sels doubles, faciles à préparer par voie sèche et dont certains peuvent être obtenus sous forme cristallisée, par voie humide.

Ces sels doubles jouent le même rôle que les sels acides dont j'ai étudié précédemment l'influence. Ils sont les intermédiaires véritables des déplacements inverses, avec les sels d'argent comme avec les sels de mercure, par voie humide aussi bien que par voie sèche. Les conditions de leur formation de plus en plus complète, à partir des sels simples qui les composent, c'est-à-dire l'emploi d'un excès du sel alcalin et celui des solutions concentrées, sont précisément les conditions qui règlent les décompositions inverses. On s'explique par là que les déplacements inverses dans des liqueurs étendues, surtout lorsqu'on opère à

équivalents égaux et sans renouveler les liqueurs, ne puis dépasser quelques centièmes avec les sels d'argent ; cette limite répond à la dissociation des sels doubles. Dans le cas des insolubles, d'ailleurs, la dissociation est réglée par les rapports de composition qui s'établissent au contact de la liqueur et précipité et d'après les lois établies par M. Ditte.

Ce sont là des circonstances très fréquentes dans la formation des précipités. Tous les analystes ont remarqué comment certains précipités, et même la plupart d'entre eux, sont souillés par de petites quantités des sels contenus dans les liqueurs où se sont formés : sels étrangers retenus obstinément et qui peuvent être éliminés que par des lavages extrêmement prolongés. Ces traces de matière résultent précisément de la formation des sels doubles et des équilibres de dissociation établis entre précipité et la liqueur qui l'enveloppe. On voit quelle en est l'importance dans les questions de statique chimique.

III. Sels doubles dérivés de l'argent et du potassium.

Ces faits étant établis, j'ai voulu aller plus loin et mesurer la chaleur même de formation de ces sels doubles ; j'ai rencontré dans cette étude des circonstances spéciales, qui la rendent beaucoup plus pénible que celle des sels doubles du mercure. Ces obstacles résultent à la fois de la difficulté de préparer les sels doubles d'argent, et de la détermination de l'état précis de l'iodure ou du bromure d'argent, auquel il convient de rapporter la constitution des sels doubles. (Voir plus haut, p. 19).

2. *Iodures doubles.* — J'ai préparé ces corps, suivant des indications que M. Ditte a bien voulu me communiquer, en saturant à 70°, avec de l'iodure d'argent récemment précipité, une solution aqueuse d'iodure de potassium, saturée elle-même à froid. On obtient, par refroidissement ou évaporation ménagée, de beaux cristaux brillants, répondant à la formule $\text{AgI}, 3\text{KI}, \text{HO}$, signalés par M. Ditte.

L'eau-mère évaporée fournit d'abord le même sel, puis un nouveau sel cristallisé : $\text{AgI}, 2\text{KI}, \text{HO}$, d'après mes analyses.

En poursuivant l'évaporation, j'ai obtenu un troisième sel dans deux cristallisations consécutives, soit : $2\text{AgI}, 3\text{KI}, 2\text{HO}$, d'après les analyses.

Ce sel semble indiquer l'existence d'un premier composé AgI, KI , lequel n'a pu être isolé.

Tous ces sels doubles sont décomposables par l'eau. Lorsqu'on les abandonne à l'air, ils tombent en déliquescence et la dose d'eau empruntée à l'atmosphère devient même assez grande pour précipiter une portion de l'iodure d'argent d'abord amorphe. Mais, au bout de quelques semaines, ce sel cristallise au sein de la liqueur formée par sa déliquescence.

On détermine la chaleur de formation de ces sels doubles, en en mesurant la chaleur de dissolution dans une solution de cyanure de potassium, de façon à assurer l'identité de l'état final. On a trouvé ainsi, suivant l'état de l'iodure d'argent, pris pour origine :

3KI crist. + HO liq. + AgI état final — 1,9; AgI état initial + 3,7
 2KI + HO liq. + AgI état final... 0,0; AgI état initial + 5,6
 3KI + 2HO liq. + 2AgI état final... — 0,7; AgI état initial + 10,5

Ainsi, le sel double peut être regardé comme formé avec dégagement de chaleur, si on le rapporte à cet état que l'iodure d'argent présente au moment où il vient d'être précipité. Pour l'état final de l'iodure d'argent, il y a au contraire absorption de chaleur.

La même observation s'applique au composé préparé en fondant ensemble l'iodure d'argent et l'iodure de potassium, pris dans des rapports équivalents :

AgI + KI = AgI, KI fondu, puis solidifié, depuis AgI état final..... — 1,8
 — — — — — depuis AgI état initial..... + 3,8
 AgI + 3KI = AgI, 3KI, depuis AgI état final. — 0,9 AgI état initial. + 4,7

Les résultats obtenus avec les sels cristallisés sont plus sûrs que les résultats fournis par les sels fondus, ceux-ci pouvant retenir une dose notable de leur chaleur de fusion.

3. *Bromures doubles.* — En dissolvant le bromure d'argent à chaud, dans une solution de bromure de potassium saturée à froid, j'ai obtenu, par refroidissement, un bromure double :



correspondant à l'un des iodures. Ce bromure a été traité par l'eau, puis par le cyanure de potassium, comme ci-dessus; on déduit de mes mesures

2KBr solide + HO liq. + AgBr état final.. — 1,6; AgBr état initial. + 1,4

J'ai également examiné le corps obtenu en fondant ensemble AgBr + KBr à équivalents égaux :

KBr + AgBr état final..... — 0,4; AgBr état initial..... + 2,6

4. *Chlorures doubles.* — On sait que les chlorures alcalins en

solution saturée dissolvent le chlorure d'argent ; des sels dont ont été signalés, je n'ai pas réussi à les obtenir par voie humide. Par fusion, on obtient aisément le système $\text{AgCl} + \text{KCl}$. Ce composé se désagrège dans l'eau plus aisément que le bromure double, quoique moins facilement que l'iodure double. Préparé comme tel et traité par l'eau à 12° , il absorbe — 4,3 ; au lieu de 4,5 pour KCl. Ce sel est donc formé avec un phénomène thermodynamiquement nul, au moins depuis l'état final du chlorure d'argent.

5. En s'appuyant sur les données qui précèdent, il devient possible de rendre compte d'une façon plus précise de ces réactions inverses, qui s'effectuent dans une si faible proportion avec les sels haloïdes d'argent et dont j'ai donné l'interprétation générale (p. 23). Ces réactions résultent à la fois de l'intervention des doubles et des états isomériques divers des sels simples. Soit d'abord le chlorure et le bromure d'argent :

AgO s'unissant avec HCl étendu, dégage.....	+ 20,6
— avec HBr étendu au début.....	+ 22,1

Si donc on compare le bromure *précipité* au chlorure, au premier moment de sa formation, l'écart des chaleurs dégagées, + 1,4, ne surpasse guère celui qui sépare le bromure du chlorure de potassium *solide*, soit + 0,8 ; tandis que l'écart entre les chaleurs de formation (depuis les hydracides et l'oxyde) du bromure et du chlorure d'argent cristallisés, soit :

$$+ 25,6 - 20,9 = + 4,7,$$

est très voisin de l'écart analogue entre le bromure et le chlorure de mercure cristallisés (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 605) soit

$$+ 15,4 - 11,0 = + 4,4.$$

Ceci montre bien le double caractère des sels haloïdes d'argent et leurs analogies d'un côté avec les sels alcalins, dans leur état initial ; d'un autre côté avec les sels métalliques proprement dits, dans leur état final. Entre ces deux états isomériques extrêmes on conçoit d'ailleurs l'existence de certains équilibres, comparables à la dissociation, c'est-à-dire d'une tension de transformation analogue à celle qui a été définie par M. Troost pour les phosphores blanc et rouge, ou pour le cyanogène et le paracyanogène.

6. Ceci étant admis, les chaleurs de formation du bromure et

ble d'argent, soit + 1,4 pour AgBr, 3 KBr et + 2,6 pour AgBr, KBr, égalent et surpassent l'écart des chaleurs de formation du chlorure et du bromure d'argent (pris dans son état initial). La réaction inverse



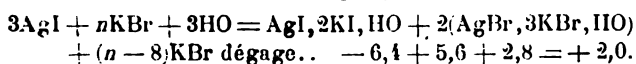
devient donc possible, et, par suite, le partage. Mais celui-ci est limité par une double circonstance : à savoir la dissociation fort avancée du sel double en présence de l'eau, et la dose actuelle du bromure d'argent, sous l'état isomérique convenable susceptible d'exister ou d'être régénéré dans les conditions de l'expérience. Aussi le partage ne porte-t-il que sur de très petites quantités de matière.

7. La même explication s'applique aux doubles décompositions entre l'iodure d'argent et les bromures alcalins :

HBr étendu + AgO dégage, état initial.	+ 22,3	État final.	+ 25,6
HI étendu + AgO dégage, état initial.	+ 26,5	État final.	+ 32,1

Entre les deux états initiaux l'écart s'élève à + 3,2.

Observons que ces états initiaux sont seulement les premiers qui aient pu être saisis, l'origine étant encore en deçà ; l'écart devrait devenir presque nul s'il était tout à fait comparable à celui des sels alcalins. Sans entrer dans cette évaluation hypothétique, il est facile de remarquer que l'écart réellement observé + 3,2 est moindre que la chaleur de formation des sels doubles cristallisés. Par exemple, les sels étant envisagés dans leur état initial, et les sels doubles cristallisés tels que je les ai analysés,



L'énergie nécessaire pour renverser la réaction est donc ici présente. Mais la réaction même est limitée par la dissociation très avancée des sels doubles.

L'explication des phénomènes demeure donc toujours la même, c'est-à-dire qu'elle fait entrer en compte, comme on le voit, tous les composés susceptibles d'exister dans les circonstances de l'expérience, envisagés chacun suivant les conditions où il peut exister séparément.

En résumé, le déplacement de l'acide chlorhydrique uni à l'oxyde d'argent, par les acides bromhydrique et iodhydrique, libres ou combinés avec les alcalis, s'effectue facilement et d'une manière prépondérante, en raison de la prépondérance thermique

des derniers acides. De même, le déplacement de l'acide bromhydrique par l'acide iodhydrique.

Ces déplacements seraient exclusifs s'il n'existait ni sels ni sels doubles. Mais l'existence des sels doubles rend possible des réactions inverses. Celles-ci sont totales avec le cyanure de potassium, et accompagnées par la redissolution du chlorure ou du bromure, de l'iodure d'argent : ce qui s'explique uniquement par la chaleur de formation du cyanure double, sel stable en présence de l'eau et dès lors susceptible de se former en totalité.

Avec les chlorure, bromure, iodure alcalins, les réactions sont pareilles en principe à celle du cyanure, c'est-à-dire qu'il se forme également des sels doubles, susceptibles de donner lieu à certains renversements des réactions. Mais les réactions inverses peuvent se développer que jusqu'à la limite marquée par la formation des sels doubles et des sels acides, dissociation devenant en plus avancée à mesure que l'on opère en présence d'une quantité d'eau plus considérable ; elle s'oppose dès lors, dans la plupart des cas, à un partage quelque peu notable.

En un mot, tout se réduit avec les sels d'argent, comme avec les sels de mercure, à une action fondamentale qui résulte de principes thermochimiques, et à une perturbation qui se produit sous des mêmes lois que l'action fondamentale : l'une et l'autre, répondent au maximum thermique, celui-ci étant appliqué à des composés différents, les uns stables, ce sont les sels simples ; les autres dissociés, ce sont les sels acides et les sels doubles.

Recherches sur l'iodure de plomb ; par M. BERTHELOT.

1. J'ai obtenu deux iodures doubles, répondant à deux types signalés, l'un par P. Boullay, l'autre par M. Ditte, mais avec des quantités d'eau différentes. On les prépare en dissolvant à chaud l'iodure de plomb dans une solution aqueuse concentrée d'iodure de potassium. Le premier refroidissement laisse déposer un iodure formé à équivalents égaux : PbI_2 , KI , $2\text{H}_2\text{O}$; c'est un sel cristallisé d'un jaune très pâle.

À une température plus basse, ou par évaporation lente de des eaux-mères, j'ai obtenu de longues et belles aiguilles, pâles, 2KI , 3PbI_2 , $6\text{H}_2\text{O}$.

Ces deux sels se combinent entre eux et fournissent des composés intermédiaires, cristallisés d'une manière semblable.

2. En préparant ces sels, j'ai fait certaines remarques que je vais rapporter ici.

L'iodure de plomb, délayé dans une solution d'iodure de potassium ($1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}}$), donne lieu d'abord à un léger abaissement de température ($-0^{\circ},01$ à $-0^{\circ},02$), suivi d'une élévation un peu supérieure ($+0^{\circ},02$ à $+0,3$). Ceci semble indiquer qu'il y a d'abord dissolution, puis reprécipitation d'un sel double (Cf. DITTE, *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXIV, p. 227 à 230); mais ce dernier ne se produit ici qu'en très petite quantité, à cause de la dissociation.

Une solution d'iodure de plomb saturée à froid ($0^{\text{sr}},5$ au litre) est précipitée immédiatement; si l'on y ajoute quelques gouttes d'une solution étendue d'iodure de potassium ($1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}}$) ou d'acide iodhydrique ($1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}}$), le précipité exige beaucoup d'eau pour se redissoudre. Ceci rappelle la précipitation bien connue du chlorure de plomb dissous dans l'eau par l'acide chlorhydrique même étendu ($1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}}$), mais avec plus de sensibilité pour l'iodure. Le chlorure de potassium étendu ne précipite pas la solution du chlorure de plomb. De même le bromure de plomb dissous dans l'eau est précipité par l'acide bromhydrique ($1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}}$), mais non par le bromure de potassium étendu.

3. J'ai mesuré la chaleur de formation de ces deux sels doubles, tant anhydres qu'hydratés; j'ai trouvé :

Premier sel, dissolution :

$\text{KI}, \text{PbI}, 2\text{HO}$ ($1^{\text{p}} + 40^{\text{p}}$ d'eau) + eau, à $17^{\circ},5$	— 7,82
KI, PbI anhydre (récemment desséché) + eau à $17^{\circ},5$	— 5,51

D'où il résulte pour la chaleur de formation :

$\text{KI}, \text{PbI} + 2\text{HO}$ liquide = $\text{KI}, \text{PbI}, 2\text{HO}$ cristallisé.....	+ 2,34
Id. Eau solide.....	+ 0,88
$\text{KI} + \text{PbI} + 2\text{HO}$ solide = $\text{KI}, \text{PbI}, 2\text{HO}$ cristallisé.....	+ 1,29
$\text{KI} + \text{PbI} = \text{KI}, \text{PbI}$ anhydre.....	+ 0,42

Deuxième sel, dissolution :

$2\text{KI}, 3\text{PbI}, 6\text{HO}$ + eau à $17^{\circ},7$	— 15,82
$2\text{KI}, 3\text{PbI}$ récemment desséché.....	— 9,64

D'où il résulte pour la chaleur de formation :

$2\text{KI}, 3\text{PbI} + 6\text{HO}$ liquide = $2\text{KI}, 3\text{PbI}, 6\text{HO}$	+ 6,18
Id. Eau solide.....	+ 4,9
$2\text{KI} + 3\text{PbI} + 6\text{HO}$ solide = $2\text{KI}, 3\text{PbI}, 6\text{HO}$	+ 1,4
$2\text{KI} + 3\text{PbI} = 2\text{KI}, 3\text{PbI}$	— 0,5

4. La formation du premier sel double est exothermique, tant à l'état anhydre qu'à l'état d'hydrate; tandis que la formation du second sel double est exothermique seulement à l'état d'hydrate, mais endothermique à l'état anhydre. En d'autres termes, le sel double ne peut être formé directement qu'à l'état d'hydrate, l'énergie nécessaire à sa constitution étant empruntée à la chaleur d'hydratation. Mais le composé hydraté une fois formé, la séparation de l'eau se fait en reprenant une moindre dose de chaleur; conformément au mécanisme général qui préside à la formation des combinaisons endothermiques par voie de double décomposition, et plus généralement aux dépens de l'énergie introduite par une réaction chimique auxiliaire.

On voit par là que le sel double, une fois déshydraté, doit être instable, ses composants se reproduisant peu à peu : précisément comme il arrive pour les sels doubles formés par fusion; ainsi que pour l'iodure double de mercure et de potassium et divers composés analogues, stables au contraire sous la forme d'hydrates.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Sulfure de carbone: action du permanganate de potassium ;
par M. E. GRACH (1).

Le permanganate de potassium, soit à l'état solide, soit en solution neutre ou acide, est sans action sur le sulfure de carbone parfaitement pur; il n'agit sur le sulfure du commerce qu'en oxydant l'hydrogène sulfuré que ce dernier renferme, et en en faisant entrer le soufre en solution. La très faible réduction qu'exerce sur les solutions de permanganate le sulfure de carbone pur est due à la formation d'hydrogène sulfuré par l'action combinée de l'eau et de la lumière. Lorsqu'on prolonge le temps de contact d'une solution de permanganate avec du sulfure de

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. 26, p. 231.

carbone du commerce, on ne fait qu'augmenter la proportion de soufre qu'il renferme, et par conséquent le rendre plus impur.

Pour purifier complètement du sulfure de carbone, il convient d'avoir recours aux opérations suivantes : distillation sur la chaux vive, agitation avec du permanganate de potassium cristallisé, puis avec du mercure, et enfin avec du sulfate mercurique ; enfin, rectification sur le chlorure de calcium. Le produit ainsi purifié doit être conservé à l'abri de la lumière.

L'argent, le mercure, le cuivre agissent lentement sur le sulfure de carbone, même pur, en présence de la lumière, avec formation des sulfures correspondants ; ils sont au contraire sans action sensible dans l'obscurité.

Les solutions alcalines de plomb décomposent plus ou moins rapidement la vapeur de sulfure de carbone avec formation de sulfure de plomb, et ne peuvent par conséquent pas servir à déceler dans celui-ci la présence de l'hydrogène sulfuré.

AD. F.

Sur un nouveau mode de préparation de l'acide hypoazoteux ;
par M. W. ZORN (1).

L'acide hypoazoteux prend naissance, comme on sait, lorsqu'on réduit l'azotite ou l'azotate de sodium par l'amalgame de sodium, ou lorsqu'on soumet ces sels à l'électrolyse, en employant du mercure comme pôle positif. M. Menke a annoncé aussi qu'il se forme par la fusion de l'azotate de sodium avec de la limaille de fer. L'auteur conteste absolument cette assertion.

L'hypoazotite de sodium se produit, quoique en petite quantité, lorsqu'on traite l'azotite ou l'azotate de sodium par l'hydrate ferreux récemment précipité. Il est bon de refroidir, car la réaction a lieu avec élévation de température.

On précipite une solution de sulfate ferreux avec un lait de chaux, dont il faut éviter un excès, puis on ajoute au magma 1 partie d'azotite de sodium pour 10 parties de sulfate ferreux. Après quelques heures, la réaction, qui a lieu avec effervescence (azote et protoxyde d'azote), est terminée. On filtre alors, on neutralise la solution par l'acide acétique et on précipite par l'azotate d'argent. L'hypoazotite d'argent qui se précipite est pur. 1 kilogramme de sulfate ferreux fournit 10 grammes de ce sel.

ED. W.

1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 123.

Sur le plombite d'argent; par M. J. KRUTWIG (1).

Lorsqu'on ajoute peu à peu une solution d'azotate d'argent à une solution d'azotate de plomb sursaturée par la potasse (à la proportion de 10 grammes AzO^3Ag pour 50 grammes de plomb environ), on obtient un précipité qui, lavé d'abord à la potasse puis à l'eau bouillante et séché dans le vide, a pour composition $\text{PbO}^2\text{Ag}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$.

Le précipité possède les caractères de celui que Wœhler présentait par la formule $2\text{PbO}.\text{Ag}^2\text{O}$. ED. W.

Densité de vapeur de l'acide hypochlorique; par MM. L. PELLETIER et G. SCHACHERL (2).

Les auteurs ont trouvé pour la densité de vapeur de l'anhydride hypochlorique, prise à 20° , le nombre 34,50, ce qui correspond à la formule ClO^2 . (Théorie = 33,64). ED. W.

Sur quelques métaux terreux contenus dans la samarskite par M. H.-E. ROSCOE (3).

M. Delafontaine a fait connaître en 1878 un métal, le *philippium*, retiré de la samarskite. Ce métal est caractérisé surtout par un formiate soluble et cristallisant en cristaux rhombiques. Le terbium qui l'accompagne forme un formiate peu soluble tandis que le formiate d'yttrium est déliquescent; la séparation du philippium et de l'yttrium par les formiates n'est jamais complète. L'auteur s'est proposé d'étudier la séparation des trois métaux ci-dessus. A cet effet, il a attaqué la samarskite par l'acide fluorhydrique. Le précipité verdâtre, séparé de la solution en fermant le niobium et le tantale, a été lavé, séché et évaporé avec de l'acide sulfurique concentré. La solution des sulfates a été additionnée d'acide azotique pour oxyder l'urane, puis précipitée par l'oxalate ammoniacal. Les oxydes résultant de la calcination des oxalates ont été convertis en nitrates et ceux-ci ont été chauffés pour décomposer le sel de thorium. Enfin une précipitation fractionnée par le sulfate de potassium a fourni deux portions: l'une soluble dans 30 parties, l'autre seulement dans plus de 200 parties d'une solution concentrée froide de sulfate potassique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1234.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 213, p. 113 à 124.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1274.

sique. C'est la première portion (60 grammes par kilogramme de minerai) qui renferme le philippium, l'yttrium et le terbium, avec des traces d'erbium.

Les oxydes de ces métaux ont été convertis en formiates et soumis à des précipitations fractionnées. On a d'abord épuisé le mélange par une petite quantité d'eau bouillante, pour enlever le formiate d'yttrium, puis on a précipité incomplètement par l'alcool la solution obtenue avec une nouvelle quantité d'eau. Par une série d'opérations méthodiques analogues, on a obtenu diverses portions, dont l'une, la plus riche en terbium, une autre en yttrium, ce qu'on déterminait chaque fois par le poids atomique de l'oxyde. La séparation par les formiates est moins bonne que celle de M. Marignac par le sulfate potassique. Les portions intermédiaires entre les précédentes ont fourni les poids atomiques 132; 123; 114,7 et 111,9. On n'a pas pu obtenir un formiate d'un métal ayant le poids atomique constant 121 à 123 (oxyde R_2O_3), ce qui confirme les indications de M. Marignac, qui, en suivant la méthode de M. Delafontaine, n'a pu constater dans le mélange précédent que l'yttria et la terbine.

Il est remarquable néanmoins de voir que le formiate, correspondant au poids atomique 122, jouit de caractères définis. Il forme des prismes orthorhombiques, bien formés, à éclat vitreux, de quelques millimètres de longueur. Faces, m , a^1 , e^1 . Rapport des axes, 0,890 : 1,484. Inclinaisons, $mm = 82^\circ 52'$ et $97^\circ 10'$, a^1a^1 (au sommet) $= 67^\circ 30'$; $e^1e^1 = 61^\circ 57'$. En réalité, ce formiate constitue un sel double d'yttrium et de terbium, ainsi que l'auteur s'en est assuré par des expériences synthétiques.

L'auteur fait remarquer, en terminant, que si l'on considère le système périodique des éléments, l'existence du philippium est improbable *a priori*.

ED. W.

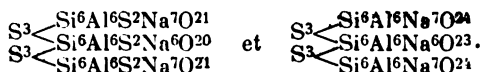
Recherches sur l'outremer; par M. G. GUCKELBERGER (1).

Ce mémoire, comprenant surtout un exposé historique et critique du sujet, n'est pas susceptible d'extrait. Nous nous bornerons à indiquer que l'auteur classe les outremer suivant leur richesse en silice. Les termes extrêmes de la série des outremer sont, d'après lui :



(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 243, p. 182 à 252.

Il envisage ces combinaisons comme constituées suivant les formules :



ED. W.

CHIMIE ORGANIQUE.

Bases platiniques obtenues par l'électrolyse du carbamate et du carbonate d'ammonium au moyen de courants alternatifs et d'électrodes en platine; par M. B. GERDES (1).

Le carbamate et le carbonate d'aminonium ont fourni les mêmes produits; mais ces produits sont différents, suivant que la solution soumise à l'électrolyse est refroidie à 0°, ou abandonnée à la température ordinaire.

Lorsque l'électrolyse est refroidi à 0°, on observe pendant toute la durée de l'opération un dégagement de gaz et la formation d'un précipité blanc; l'opération terminée, les électrodes ont perdu une partie de leur poids et ont pris un moiré métallique. La solution renferme du carbonate, du nitrate et du nitrite d'ammonium, de l'urée et un sel platinique; ce dernier est difficile à purifier et d'ailleurs peu abondant; il n'a pas été analysé. Ce précipité blanc est insoluble dans l'eau, à laquelle il communique cependant à 100° une réaction alcaline; il fait effervescence avec les acides; il est soluble dans la soude étendue. C'est le carbonate d'une nouvelle base; il a pour formule $\text{Pt}(\text{AzH}^3)^6(\text{CO}^2)^2$.

Le chlorure correspondant $\text{Pt}(\text{AzH}^3)^6\text{Cl}^4$ est en aiguilles ou en rhomboédres assez solubles dans l'eau; il fournit par le chlorure de platine un chloroplatinate $\text{Pt}(\text{AzH}^3)^6\text{Cl}^4, \text{PtCl}^4, 2\text{H}^2\text{O}$, en octaèdres jaunes, solubles dans l'eau bouillante, qui perdent $2\text{H}^2\text{O}$ à 120°.

Le nitrate $\text{Pt}(\text{AzH}^3)^6(\text{AzO}^3)^4$ est en aiguilles incolores, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'acide nitrique, même dilué.

Le sulfate $\text{Pt}(\text{AzH}^3)^6(\text{SO}^4)^2 + \text{H}^2\text{O}$ est une poudre blanche amorphe, presque insoluble dans l'eau.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. 26, p. 257.

La base libre a été obtenue en faisant bouillir le chlorure avec de l'oxyde d'argent et en filtrant chaud : il se dépose par le refroidissement une poudre blanche, formée de lamelles hexagonales très peu solubles dans l'eau ; à cet état, la base renfermait une certaine quantité d'argent et n'a pu être analysée.

Lorsqu'on néglige de refroidir à 0° la solution soumise à l'électrolyse, cette dernière s'échauffe à 40-50° et laisse déposer par le refroidissement de longues aiguilles incolores ayant pour composition $\text{Pt}^2(\text{AzH}^3)^7(\text{OH})^2(\text{CO}^3\text{H})^4$.

Ce corps est transformé par l'acide nitrique froid en octaèdres incolores, qui deviennent bleus par l'action combinée de la chaleur et d'un excès d'acide.

Les eaux-mères de cette base renferment en solution du nitrate de platodiammonium $\text{Pt}(\text{AzH}^3)^2(\text{AzO}^3)^2$.

L'auteur termine ce mémoire en donnant sur la constitution probable des bases qu'il a obtenues des considérations qui nous paraissent prématurées, et pour lesquelles nous renvoyons au mémoire original.

AD. F.

Sur les acides acétylacétiques; par M. M. CERESOLE (1).

On peut obtenir tous ces acides par le procédé suivant : l'éther éthylique de l'acide à préparer est traité à froid par un peu plus d'une molécule de potasse en solution aqueuse à 2,5 % ; au bout de vingt-quatre heures, on acidule par l'acide sulfurique et on épuise par l'éther ; on évapore avec précaution la solution étherée, et on triture le résidu avec de l'eau et du carbonate de baryum : l'excès d'éther employé reste insoluble, tandis que l'acide se dissout à l'état de sel barytique. La solution barytique est purifiée par lavage à l'éther et décomposée par l'acide sulfurique ; il ne reste plus qu'à épuiser de nouveau par l'éther pour obtenir l'acide à l'état de pureté.

Acide acétylacétique. — Le sel de baryum cristallise avec une molécule d'eau ; il est déliquescent ; par l'évaporation de ses solutions dans le vide, il se décompose partiellement en acétone et carbonate de baryum ; la distillation sèche lui fait subir totalement cette décomposition. Les sels d'argent et de cuivre sont encore plus instables que le sel de baryum.

Tous ces sels donnent, comme l'acide lui-même, une coloration rouge violacé par le chlorure ferrique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1871.

Acide monométhylacétylacétique. — Liquide épais, très acide, miscible à l'eau en toutes proportions ; la chaleur le décompose en acide carbonique et éthylméthylacétone. Le sel de *baryum* est très soluble dans l'eau ; il donne avec le chlorure ferrique une coloration violet sale ; la distillation sèche le décompose avec formation d'éthylméthylacétone. Traité par l'acide nitreux, il donne de la nitrosoéthylméthylacétone $\text{CH}^3\text{-CO-CH(AzO)-CH}^3$, bouillant à 74° .

Acide diméthylacétylacétique. — Cristaux incolores, hygroscopiques, que la chaleur décompose en acide carbonique et isopropylméthylacétone. Le sel de *baryum* est très soluble dans l'eau ; il précipite à chaud le nitrate d'argent, et donne avec le chlorure ferrique un précipité brun soluble dans l'alcool ; il fournit par l'acide nitreux un corps azoté, non encore étudié ; la distillation sèche le décompose avec formation de méthylisopropylacétone.

Acide benzylacétylacétique. — Liquide huileux, à odeur aromatique, très peu soluble dans l'eau ; la chaleur le décompose en acide carbonique et benzylacétone. Le sel de *baryum* est soluble dans l'eau : l'évaporation de ses solutions le décompose partiellement avec formation de carbonate de *baryum* ; il donne par distillation sèche de la benzylacétone. Il fournit : par le nitrate d'argent un précipité blanc assez soluble dans l'eau ; par le chlorure ferrique un précipité brun soluble dans l'alcool ; par l'acide nitreux de la nitrosobenzylacétone, en aiguilles incolores, fusibles à $80\text{-}81^\circ$.

L'instabilité des acides précédents vient confirmer une règle énoncée d'abord par MM. Gabriel et Michael (1) et que l'on peut formuler ainsi : les acides acétoniques sont instables quand les groupements carboxyle et carbonyle qu'ils renferment sont séparés par un méthylène ou un méthylène substitué ; ils sont plus stables quand ces groupements sont séparés par plusieurs méthylènes ou par un radical aromatique.

AD. F.

Action du zinc-éthyle et du zinc-méthyle sur les aldéhydes chlorés ; par M. C. GARZAROLLI-THURNLACKH (2).

Lorsqu'on a fait agir le *butylchloral* sur le zinc-éthyle, en opérant comme pour le chloral (t. 37, p. 564), il se dégage de l'é-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 11, p. 1015.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 213, p. 369 à 380.

thylène et on obtient une masse cristalline, très soluble dans l'éther. L'eau décompose ce produit avec effervescence en produisant un liquide huileux qui cristallise après quelque temps et qu'on purifie par distillation avec la vapeur d'eau et par cristallisation dans l'éther. C'est l'*alcool trichlorobutylique* $C^4H^7Cl^3O$. Il cristallise en prismes. Chauffé, il se ramollit à 56° et fond à $61,5-62^\circ$ pour prendre un aspect gommeux par le refroidissement. Sous une pression de 45^{mm} , il distille à 120° . Chauffé en petite quantité, il peut être sublimé. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau bouillante. Le trichlorure de phosphore est presque sans action sur lui. L'acide bromhydrique n'agit qu'au delà de 110° , en le décomposant. Chauffé avec PCl^5 , il fournit le *chlorure trichlorobutylique* $C^4H^6Cl^4$, huile plus dense que l'eau, distillant à 85° sous une pression de 10^{mm} .

Traité par le chlorure d'acétyle, d'abord à 100° , puis à 110° , l'alcool trichlorobutylique est converti en *acétate* $C^4H^6Cl^3.C^2H^3O^2$, qui distille à 131° sous une pression de 70^{mm} et à $217^\circ,5$, sous une pression de 730^{mm} . Densité à $8^\circ,5 = 1,344$. Oxydé par l'acide nitrique, l'alcool trichlorobutylique est converti en acide trichlorobutyrique, fusible à 58° .

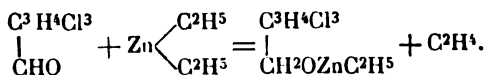
Lorsqu'on traite l'alcool trichloré par le zinc et l'acide chlorhydrique, on obtient l'*alcool chlorocrotylique* C^4H^7ClO , liquide incolore, distillant à $158^\circ,3$, de $1,1312$ de densité, cristallisant dans un mélange réfrigérant. Son odeur rappelle celle des combinaisons allyliques.

L'alcool chlorocrotylique se combine énergiquement au brome en donnant le produit d'addition très instable $C^4H^7ClBr^2O$.

L'oxydation directe de l'alcool chlorocrotylique fournit de l'acide oxalique. Pour obtenir son produit d'oxydation, l'auteur a traité le produit d'addition bromé par l'acide azotique, puis a débromuré par le zinc l'acide chlorodibromobutyrique produit. Il a obtenu ainsi l'*acide chlorocrotonique* $C^4H^5ClO^2$ fusible à 97° .

L'*acétate chlorocrotylique* $C^2H^3O^2.C^4H^6Cl$ obtenu par l'action du chlorure d'acétyle sur l'alcool, est un liquide plus dense que l'eau, très peu soluble dans l'eau, s'unissant directement au brome et distillant à $168-169^\circ$.

La réaction du zinc-éthyle sur le butylchloral est représentée par l'équation :



Le composé zincique, qui est solide, fournit ensuite l'alcool trichlorobutylique par l'action de l'eau.

ED. W.

Sur une solution alcalino-ammoniacale de nitrate d'argent comme réactif de l'aldéhyde formique; par M. B. TOLLENS (1).

L'auteur a recommandé récemment (t. 38, p. 616) l'emploi d'une solution alcalino-ammoniacale de nitrate d'argent comme réactif très sensible des aldéhydes.

M. Salkowski a cru devoir prémunir les chimistes contre les dangers que présente cette solution, qui laisse déposer facilement de l'argent fulminant; l'auteur a reconnu que ce corps explosible ne se forme jamais dans les flacons fermés et conservés dans l'obscurité, et ne se produit que lorsqu'on abandonne la solution au contact de l'air dans un vase à large ouverture.

Cette réduction du nitrate d'argent par les aldéhydes peut devenir la base d'une méthode générale de dosage des aldéhydes. Voici le résultat des premiers essais avec l'oxyméthylène : bien que comportant des causes d'erreur que l'auteur espère éliminer, la réaction a lieu dans le sens prévu : une molécule d'aldéhyde formique exige deux atomes d'argent, et une molécule d'oxyméthylène exige par conséquent six atomes d'argent.

L'inexactitude des résultats est due à la présence de l'ammoniac dans le mélange; les meilleurs résultats ont été obtenus en diminuant, autant que possible, la quantité d'ammoniac. On dissout une partie de nitrate d'argent dans dix parties d'eau; on y ajoute une partie de soude caustique, et on introduit l'ammoniac goutte à goutte, de façon à ajouter exactement la quantité nécessaire à la dissolution de l'oxyde d'argent.

En partant d'oxyméthylène excessivement pur, on a trouvé des quantités d'argent correspondant à 401,54; 401,46; 400,65; 37,16; 100,1 d'aldéhyde formique. L'auteur espère arriver à des résultats constants en diminuant encore ou en éliminant totalement l'ammoniac de la solution.

M. G.

Eau de cristallisation et courbe de solubilité du butyrate de calcium; par M. O. RECHT (2).

Les données relatives à l'eau de cristallisation du butyrate de calcium sont contradictoires. L'auteur a préparé ce sel à l'état de pureté et a trouvé qu'il a pour composition, entre 60° et 66°,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1828.

(2) *Liebigs Annalen der Chemie*, t. 243, p. 65 à 74.

$(C^4H^7O^2)^2Ca + H^2O$. Il a cherché en vain à obtenir un sel plus hydraté en refroidissant à -5° une solution saturée à 0° . Il ne s'est séparé des cristaux qu'à $-5^\circ,5$ et ces cristaux se sont déjà redissous à $-4^\circ,5$.

La détermination de la solubilité de ce sel indique un minimum de solubilité entre 60 et 80° ; à partir de 80° , comme l'a déjà indiqué M. Lieben, la solubilité va de nouveau en augmentant.

Voici, au reste, quelques-uns des chiffres obtenus par l'auteur. 100 parties d'eau

A	0°	dissolvent	19,40	de butyrate de calcium anhydre.
	10°	—	18,48	—
	20°	—	17,56	—
	30°	—	16,67	—
	40°	—	15,92	—
	55°	—	15,20	—
	$65^\circ-80^\circ$	—	15,00	—
	90°	—	15,10	—
	100°	—	15,84	—

ED. W.

Action de l'acide hypochlorique sur l'hexylène;
par M. J. DONAC (1).

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz hypochlorique ClO^2 à travers de l'hexylène (retiré de la mannite), ce carbure s'échauffe et prend une couleur orangée, qui disparaît de nouveau sous l'influence des rayons solaires. L'opération a été continuée jusqu'à persistance de cette couleur au soleil; le liquide a alors été agité avec de l'eau et a fourni une huile dense, douée d'une odeur spéciale. L'examen de la solution aqueuse y a fait reconnaître la présence d'acide chlorique, d'acide butyrique, et surtout d'acide acétique.

Quant à l'huile insoluble, rectifiée dans le vide, elle a sensiblement pour composition $C^6H^{11}ClO$. Soumis à la réduction par le fer et l'acide acétique, ce produit chloré fournit un alcool hexylique bouillant à $136-138^\circ$ identique avec celui que MM. Wanklyn et Erlenmeyer ont préparé à l'aide de l'iodure d'hexyle- β . Cette transformation est insuffisante pour établir si le produit chloré constitue une chlorhydrine ou une acétone chlorée. ED. W.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 243, p. 124 à 132.

Sur le chlorobromure d'éthylène et sur quelques dérivés du chlorosulfocyanure d'éthylène; par M. J. W. JAMES (1).

Chlorobromure d'éthylène. — On l'obtient aisément en faisant passer simultanément du chlore et de l'éthylène dans une solution chlorhydrique de brome refroidi à 0°. Si on laisse la température s'élever pendant la préparation, il se forme en même temps du dibromure d'éthylène.

Le chlorosulfocyanure d'éthylène (Voy. t. 33, p. 67) réagit à 100° sur l'ammoniaque alcoolique, en donnant du chlorure d'ammonium et un produit incristallisable et non distillable.

Traité par une solution aqueuse de sulfite neutre de sodium, à froid et à la lumière directe du soleil, le chlorosulfocyanure d'éthylène se transforme en un sel déliquescent ayant pour formule $C^2H^4(SCAz)SO^3Na$: ce corps paraît donner sous l'action de l'acide nitrique de l'éthylène-disulfonate acide de sodium $C^2H^4 \begin{smallmatrix} SO^3Na \\ SO^3H \end{smallmatrix}$.

Sels de l'acide β-chloréthylènesulfureux. — Le sel de potassium cristallise en aiguilles blanches; le sel de strontium est en aiguilles ayant pour formule $(C^2H^4ClSO^3)^2Sr + 2H^2O$; le sel de zinc cristallise avec 6 molécules d'eau; le sel de cuivre avec 4 molécules d'eau; il perd $2H^2O$ à 100° et le reste à 125°.

Chlorure β-chloréthylènesulfureux $C^2H^4Cl.SO^2Cl$. — Ce corps, obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur le β-chloréthylènesulfite de potassium, bout à 200-203°. Traité par l'ammoniaque, il donne un corps azoté et sulfuré qui n'a pas encore été analysé.

AD. F.

**Sur la γ-diéthylbutyrolactone; par MM. A. EMMERT
et R. FRIEDRICH (2).**

En faisant agir le zinc-éthyle sur le chlorure de succinyle, M. Wischin a obtenu (t. 3, p. 477), un corps qu'il a décrit sous le nom d'éthylène-diéthylldiacétone. En répétant le travail de M. Wischin, les auteurs sont arrivés à des résultats tout à fait différents.

Le liquide obtenu distille sans décomposition vers 230-235°. Le chlorure de succinyle se transforme par réduction en butyrolactone; les auteurs ont été conduits ainsi à rechercher une lactone

(1) *Journal für praktische Chemie*, (2) t. 26, p. 378.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1851.

dans le produit obtenu. Celui-ci a une réaction acide ; c'est, en effet, un mélange de γ -diéthylbutyrolactone et d'acide γ -diéthoxybutyrique ; l'acide libre ne peut être transformé en lactone par distillation. Pour obtenir la lactone pure, on laisse le mélange d'acide libre et de lactone en contact avec une solution de carbonate de sodium ; la lactone ainsi purifiée distille de 228 à 233° et sa composition répond à la formule $C^8H^{14}O^2$.

Quant à l'acide γ -diéthoxybutyrique, on obtient son *sel barytique*, corps amorphe, soluble dans l'eau et l'alcool, de la formule $(C^8H^{15}O^3)^2Ca$, en traitant le mélange par l'hydrate de baryum.

Le *sel calcique* $(C^8H^{15}O^3)^2Ca$, très soluble dans l'alcool, cristallise facilement dans l'eau sous la forme d'aiguilles et se prépare en faisant bouillir le mélange de lactone et d'acide diéthoxybutyrique avec de l'eau et de l'hydrate de calcium.

En faisant agir à froid l'anhydride phosphorique sur la lactone, il ne se produit aucune réaction ; en chauffant au réfrigérant ascendant, la lactone disparaît et on obtient un hydrocarbure $(C^8H^{11})^x$ ou $(C^8H^{12})^x$, qui distille de 260-270°. H. G.

Contribution à l'étude des acides itaconique, citraconique et mésaconique ; par M. Otto STRECKER (1).

L'auteur a préparé les amides et les anilides des acides itaconique, citraconique et mésaconique (t. 37, p. 59.)

Les amides se préparent en traitant à froid les éthers méthyliques et éthyliques des acides par l'ammoniaque aqueuse, saturée à 0°.

L'auteur a également obtenu le *chlorure de citraconyle* par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide citraconique. C'est un liquide incolore, provoquant les larmes, doué d'une odeur piquante, de densité 1,408 à 16°,4, bouillant à 95°, sous la pression de 17^{mm},5.

Amide itaconique, $C^5H^4O^2(AzH^2)^2$. — S'obtient au moyen de l'ammoniaque aqueuse et de l'itaconate de méthyle. Elle se dépose de sa solution aqueuse en cristaux incolores, fusibles à 192°, très solubles dans l'eau à chaud, moins solubles à froid, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. L'eau à l'ébullition en sépare lentement de l'ammoniaque. L'amide se décompose de 203° à 217°.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1639.

Amide citraconique. — Préparée comme la précédente, elle cristallise dans l'eau en lamelles incolores, d'un aspect vitreux elle brunit vers 184° et sa décomposition est complète à 187°; reste alors un corps fondant vers 191° et présentant les propriétés de la citraconimide.

L'amide citraconique est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. L'eau bouillante agit sur elle comme sur l'amide itaconique.

Amide mésaconique. — Préparée comme les précédentes, elle peut également être obtenue au moyen de l'éther éthylique. Elle cristallise dans l'eau en lames transparentes, fusibles à 176°; l'eau bouillante la décompose lentement, la chaleur en sépare l'ammoniaque à 200°.

Anilide itaconique, $C^5H^4O^2(AzH.C^6H^5)^2$. — Déjà obtenu par Gottlieb, en faisant agir l'aniline à 181° sur l'acide itaconique, ce corps cristallise dans l'alcool en lamelles blanches, fusibles à 185°; il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau bouillante; il bout à une température très élevée, en se décomposant.

Anilide citraconique. — On prépare ce corps en faisant tomber goutte à goutte du chlorure de citraconyle en solution étherée dans de l'aniline en solution étherée; il se produit un précipité d'anilide et de chlorhydrate d'aniline qu'on sépare par l'eau. L'anilide cristallise dans l'alcool en longues aiguilles soyeuses, fusibles à 175°,5, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau bouillante.

L'acide citraconique, chauffé à 100° avec de l'aniline, fournit de la citraconanile fusible à 96°, qu'on obtient également en chauffant l'anilide citraconique à 180°.

Anilide mésaconique. — Ce corps se prépare comme le précédent. Il cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 185°,7, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau bouillante. Le mésaconate d'aniline, chauffé à 240°, fournit de la citraconanile; il en est de même de l'anilide mésaconique.

Ainsi l'acide mésaconique, dont on ne connaît pas l'anhydride, ne semble pas davantage avoir une amide.

A. FB.

**Action de l'acide azotique sur quelques éthers phénoliques ;
par M. W. STAEDEL (1).**

L'auteur rend compte d'une série de recherches qu'il a faites en commun avec d'autres chimistes sur l'action de l'acide azotique sur les éthers dont la nomenclature et les propriétés sont données ci-dessous, et qui se préparent tous en faisant agir au bain-marie de l'iodure de méthyle ou du bromure d'éthyle, ou du chlorure de benzyle sur les sels de potassium des phénols, humectés d'alcool méthylique ou éthylique. L'éther formé, débarrassé d'alcool et de l'excès d'iodure, de bromure ou de chlorure, est distillé seul ou dans un courant de vapeur d'eau, et purifié par cristallisation dans l'alcool, dans la benzine ou dans l'acide acétique cristallisable.

Éther éthylorthocrésylique, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_2\text{H}_5$. — Liquide incolore, doué d'une odeur agréable, bouillant à 180-184°. Sa densité à 5° est 0,971.

Éther éthylène-orthocrésylique $(\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4\text{.O})_2\text{=C}_2\text{H}_4$. — Lamelles blanches, soyeuses, fusibles à 79°, peu solubles dans l'alcool froid, plus solubles à chaud.

Éther benzylorthocrésylique, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$. — Huile épaisse, incolore, jaunissant à l'air, douée d'une odeur d'ail, bouillant à 285-290°.

Éther benzylparacrésylique. — Se dépose de sa solution alcoolique en magnifiques lamelles soyeuses ou en prismes hexagonaux, fusibles à 41°, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine, insolubles dans l'eau.

Éther benzyl- β -naphtylique, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-O-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$. — Cristallise dans l'alcool en belles lamelles, fusibles à 99°.

Éther méthyl- α -naphtylique, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-O-CH}_3$. — Liquide incolore, de densité 1,097 à 15°, bouillant à 238°.

Éther méthyl- β -naphtylique. — Grandes lames soyeuses, fusibles à 72°.

L'action de l'acide azotique de densité 1,5, refroidi à 0°, sur ces éthers, fournit les produits suivants :

Éther éthylparacrésylique : dinitroparacrésylol, fusible à 84° ; nitrate d'éthyle et éther dinitrocrésyléthylique, fusible à 75°.

Éther éthylorthocrésylique : éther mononitroéthylcrésylique,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 44, p. 898 à 907.

fusible à 71°; éther dinitro-éthylcrésylique fusible à 51° et petite quantité de dinitro-orthocrésyloï, fusible à 82°.

Éther benzylphénylique : éther trinitrobenzylphénylique, fusible à 198°, qui donne avec l'ammoniaque alcoolique, même à basse température, de l'alcool paranitrobenzylique, fondant à et de l' α -dinitraniline, fondant à 174°.

Éther benzylorthocrésylique : éther trinitrobenzylcrésylique fusible à 145°, qui donne avec l'ammoniaque alcoolique de l'alcool paranitrobenzylique et une nouvelle dinitrotoluidine, fusible à 208°.

Éther benzylparacrésylique : dinitroparacrésyloï fusible à 8 et alcool dinitrobenzylique.

Éthers méthyl- β -naphtylique et *éthyl- β -naphtylique* : on obtient avec chacun de ces éthers deux produits isomériques fusibles à 141° et 213°, 148° et 186°, répondant aux formules $C^{10}H^4(AzO^2)^3-O-C$ et $C^{10}H^4(AzO^2)^3-O-C^2H^5$.

Quelques-uns de ces produits sont décrits ci-dessous.

Dinitroparacrésyloï, $C^6H^2.CH^3_{(1)}.AzO^2_{(3)}.OH_{(4)}.AzO^2_{(3)}$. — Corps, fusible à 84°, est caractérisé par ses différents sels et la transformation de ses éthers, au moyen de l'ammoniaque alcoolique à la température ordinaire, en dinitrotoluidine fusible à 166°, déjà décrite par Beilstein et Kuhlberg, et obtenue par en nitrant la para-acétotoluide. Ce qui prouve l'identité des deux corps, c'est leur transformation, au moyen de l'acide chromique en un même acide chrysanisique fusible à 258°.

Dinitro-orthotoluidine. — L'éther nitrobenzylcrésylique est transformé, comme on l'a vu plus haut, par l'ammoniaque alcoolique en une dinitro-orthotoluidine, qui cristallise en beaux prismes jaunes, ou en grandes lames, très peu solubles dans l'alcool bouillant, un peu plus solubles dans le toluène bouillant, fusible à 208°.

L'éther mononitro-éthylorthocrésylique ne réagit pas avec l'ammoniaque alcoolique, même à 180-200°; mais lorsqu'on préalablement transformé en produit dinitré, on obtient la dinitrotoluidine fusible à 208°.

Trinitronaphtylamines. — Les quatre éthers trinitronaphtyliques mentionnés plus haut réagissent, à une température assez basse, sur l'ammoniaque alcoolique pour donner, les deux éthers α , une trinitro- α -naphtylamine, qui cristallise dans le toluène en lamelles blanches, fusibles avec décomposition partielle à 240°, et le

thotoluidine, fusible à 208°. On fait passer de l'acide azo-
 pu'à refus dans de l'acide azotique concentré et refroidi,
 suspension le corps amidé, puis on verse peu à peu
 quide dans 8 à 10 fois son poids d'alcool absolu chaud.
 osé diazoïque formé se détruit avec un dégagement tu-
 d'azote ; on refroidit la masse et on l'étend d'eau. Il se
 es cristaux de dinitrotoluène symétrique. L'eau bouillante
 l'étendu laissent déposer ce corps en aiguilles, la ligroïne
 prismes, la benzine en grands prismes répondant à la
 $7H^6(AzO^2)^2 + C^6H^6$, contenant par conséquent de la ben-
 ls per lent à l'air en s'effleurissant. Ce corps, générale-
 nâtre, fond à 91-92°; on l'obtient blanc en l'oxydant par-
 t par l'acide chromique.

lation fournit de l'acide dinitrobenzoïque, fusible à 203-
 ther éthylique de cet acide, fusible à 90°, s'obtient en
 et l'acide dans une petite quantité d'alcool absolu, ajou-
 ques gouttes d'acide sulfurique concentré, chauffant au
 ie pendant quelques minutes, et traitant le produit par

l dinitrobenzylique (nitrate paranitrobenzylique).— L'ac-
 l'acide azotique concentré sur l'éther benzylparacrésyli-
 nit, outre du dinitroparacrésylol, un corps cristallisé en
 fusibles à 71°, identique avec le corps obtenu par Beils-
 ühlberg en faisant agir l'acide azotique sur l'alcool pa-
 enzylique, et nommé par eux *alcool dinitrobenzylique*.

Sur l'alcool dinitrobenzylique; par M. H. ORTU (1)

L'action de l'acide azotique sur l'éther benzylparacrésyli fournit un corps identique avec celui que Beilstein et Kuhl ont nommé alcool dinitrobenzylique et qu'ils ont obtenu en nit l'alcool paranitrobenzylique (*Voyez le mémoire précédent*). L' leur prouve, dans la présente communication, par une nouv préparation de ce corps, que le nom de nitrate paranitrobenzylique est le seul qui réponde à sa constitution.

1 molécule de chlorure de paranitrobenzyle pur, dissoute d l'alcool, est traitée au bain-marie par 1 molécule de nitrate d gent. On filtre, puis on concentre au bain-marie; le liquide, épa par l'éther, abandonne à ce véhicule une huile qui laisse très len ment déposer des cristaux présentant toutes les réactions et propriétés de l'alcool dinitrobenzylique de Beilstein et Kuhlberg, auxquels, vu le procédé de préparation, l'auteur assigne le nom *nitrate paranitrobenzylique* et la formule $C^6H^4(AzO^2).CHO^2.Az$. L'acide azotique ne nitre donc pas l'alcool paranitrobenzyliq mais l'éthérifie.

Les derniers cristaux obtenus dans cette préparation, prés tent un aspect tout différent des premiers, et constituent un co qui n'a pas été étudié.

A. FB.

Sur la nitrotoluidine symétrique; par M. H. BECKER (2).

La dinitrotoluidine symétrique s'obtient facilement en trait le dinitrotoluène symétrique par le sulfure d'ammonium alcool que (*Voir le mémoire de M. Stædel, p. 43.*) Ce sont 2 aiguilles orangées, solubles dans l'eau chaude et fusibles à 96. Le *chlorhydrate*, cristallisé en beaux prismes, est très solu dans l'eau, et, abandonné sous une cloche où l'on a placé de potasse caustique, il perd de l'eau et de l'acide chlorhydrique.

La nitrotoluidine fournit, par l'action du chlorure de benzoyle, un produit fusible à 177°, qui cristallise bien dans l'alcool.

A. FB.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1136.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1138.

REVUE DES BREVETS.

Titres des brevets pris en Allemagne.

181/80. — 9 mai 1881. — *Appareil pour laver le noir d'os.* — WILHELM MART, à Quedlinburg. Classe 89.

85. — 12 mai 1881. — *Procédé de préparation d'acide sulfurique exempt de sélénium au moyen des marcs de soude de procédé Le Blanc, et l'aide de déchets de pyrites.* — HUGO BORNTAEGER, à Mannheim. Classe 12.

896. — 12 mai 1881. — *Perfectionnements dans les appareils de fabrication du gaz.* — JOSEPH SAMUEL WOOD, à Brooklyn, et PAUL GÖPPEL, à New-York; repr. par J. Brandt et G. W. von Nawrocki, à Berlin. Classe 26.

72. — 12 mai 1881. — *Perfectionnements dans l'appareil de fabrication du gaz d'éclairage et des carbures légers.* — Addition au brevet 16/80. — Dr W. MENZEL, à Merseburg. Classe 26.

79. — 16 mai 1881. — *Appareil pour la purification chimique et mécanique de l'eau.* — 2^e addition au brevet 7343. M. K. et Th. MÖLLER, à Kupferhammer, près Brackwede. Classe 12.

772. — 16 mai 1881. — *Procédé pour la fabrication d'aldéhyde nitro-aromatique par le chlorure de nitrobenzyle, avec l'aide d'oxydes métalliques.* — Dr HERMANN SCHMIDT, Röderbergweg, 154, Francfort-sur-le-Main. Classe 12.

1498/80. — 16 mai 1881. — *Procédé de fabrication d'un nouveau combustible appelé kordigène.* — KASPAR VON KORDIG, à Saint-Petersbourg; repr. G. Stumpf, à Berlin. Classe. 22.

534. — 16 mai 1881. — *Emploi de conserve liquide de café comme enduit, moyen de conservation de café grillé en grains.* — Addition au brevet 63/80. — KARL MAYER, à Stuttgart, Königsstrasse, 21 et 27. Classe 53.

84. — 16 mai 1881. — *Procédé de préparation de poudre détonante addition de sulfate de magnésie.* — JEAN GEMPERLÉ, à Vienne; repr. par us Moeller, à Wurtzbourg. Classe 78.

948. — 19 mai 1881. — *Procédé pour la préparation de levûre pressée et cool avec les céréales non écrasées, sans l'emploi de la vapeur sous pression.* — FERDINAND SCHUSTER, à Priebrorn. Classe 6.

233. — 19 mai 1881. — *Perfectionnements dans la fabrication du verre.* — C. HUTTMANN, à Berlin. Classe 6.

30. — 19 mai 1881. — *Procédé et appareils pour extraire l'ammoniaque,*

le goudron et autres produits de distillation. — FRANZ STRÖHMER, Maschhausstrasse 3 1, et, THEODORE SCHOLZ, même rue, 5 1, à Dresde. Classe 1

47442. — 19 mai 1881. — *Perfectionnements dans les appareils de refroidissement par l'air.* — JOHANNES AUGUST OSENBRUCK, à Hemelingen, Brême. Classe 17.

17175. — 19 mai 1881. — *Appareil à distiller l'ammoniaque pour les machines à glace.* — THOMAS LORIVY RANKIN, à New-York; repr. par ROBERT SCHMIDT, à Berlin. Classe 17.

14010. — 19 mai 1881. — *Appareils perfectionnés pour produire du gaz avec des corps très volatils.* — ARNOLD BADT, à Hambourg. Classe 26.

13432. — 19 mai 1881. — *Perfectionnements dans les appareils d'évaporation (pour sucreries).* — RUDOLPH BERGREEN, à Roitsch, près Bitterfeld. Classe 89.

15805. — 19 mai 1881. — *Perfectionnements dans le traitement des sucres avant leur filtration et saturation.* — CARL FELGE, à Göttinge. Classe 89.

2257. — 23 mai 1881. — *Perfectionnements dans le procédé de préparation de l'acide cinnamique.* — FARBWERKE, anciennement Meister Lucius & Bruning, à Höchst. Classe 12.

230. — 23 mai 1881. — *Perfectionnements dans les dispositions pour souffler des substances pulvérulentes ou gazeuses sur un bain de fonte contenu dans un four à réverbère.* — 2^e addition au brevet 10815. FRANZ WURTBERGER, à Ruhrort, Hafenstrasse.

45704/80. — 23 mai 1881. — *Tannage blanc avec addition de créosote d'acide phénique.* — E. HAECKE, à Königsutter, près Brunswick. Classe 23.

9559. — 23 mai 1881. — *Procédé et appareil pour préparer les fruits de caroubier (coratonia siliqua), et les graines de vesce (vicia sativa), tels que comme aliments ou pour la confection de boissons.* — ADAMANTIUS JOHANN MICHAEL BOLANACHE, à West-Dulwich (Angleterre); repr. par C. Kesseler, Berlin. Classe 53.

Le gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur le ferment butyrique de la terre arable;
par MM. P. DEHÉRAIN et L. HAQUENNE.

La terre, par sa situation même, se trouve être nécessairement le réceptacle de tous les ferments possibles : d'ordinaire ceux-ci ne s'y développent pas, parce que le milieu dans lequel ils se trouvent ne peut leur fournir une alimentation suffisante, mais ils peuvent y subsister à l'état latent, sous forme de spores, qui n'attendent qu'une occasion favorable pour évoluer.

On ne connaît guère, jusqu'à présent, parmi les ferments actifs de la terre arable, que le ferment nitrique de MM. Schlöesing et Müntz, être essentiellement aérobie qui transforme peu à peu l'ammoniaque du sol en acide azotique. Nous avons trouvé, dans les terres riches en matières organiques, un microbe anaérobie qui, à l'inverse du précédent, fonctionne comme un réducteur énergétique. Une terre chargée de nitrates qu'on enferme dans un tube scellé, de façon à la maintenir à l'abri de l'oxygène, change rapidement de composition : au bout de quelques semaines, plus tôt si la température est maintenue au voisinage de 35°, les nitrates ont complètement disparu en dégageant l'azote qu'ils renfermaient; en même temps la terre prend une teinte noire qu'elle ne possédait pas à l'origine, nous aurons sans doute occasion de revenir bientôt sur la cause de ce changement de couleur.

Ce premier phénomène, la disparition des nitrates, avait été observé par M. Schlöesing dès 1874, mais voici le point nouveau : cette métamorphose ne s'accomplit pas si la terre a été additionnée de chloroforme, ou bien si on l'a soumise pendant au moins une heure à une température de 120-125°; elle peut se produire de nouveau si on ajoute à une terre chauffée une trace de terre normale. Toujours on observe une absorption rapide d'oxygène et un dégagement d'acide carbonique : la réduction des nitrates est donc

causée par un microbe, tandis que la combustion lente des matières organiques est un simple phénomène chimique.

Si on ajoute à la terre de l'eau sucrée, stérilisée à l'avance par une longue ébullition, il se déclare après une vingtaine d'heures, si la température est convenable, une fermentation énergique, accompagnée d'un dégagement rapide d'acide carbonique et d'hydrogène. Le liquide est alors peuplé de vibrions, qui se meuvent en serpentant, qui bleuissent par l'iode lorsqu'ils sont adultes et qui présentent tous les caractères d'un ferment butyrique : ce microbe est immédiatement presque pur, on peut en faire des cultures dans l'eau sucrée additionnée de craie, et il produit toujours de l'acide butyrique. Il ne paraît agir que très peu sur le lactate de chaux, tandis qu'il désorganise rapidement les tissus végétaux : il se rapproche donc plus du bacillus amylobacter que du vibron butyrique de M. Pasteur.

En présence du sucre et du nitrate de potasse, ce microbe donne naissance à de l'acide butyrique sans produire d'hydrogène ; il se dégage en place de l'azote, mélangé parfois de protoxyde d'azote. Voici quelques chiffres :

EXPÉRIENCE I. Terre nitrée maintenue en vase clos pendant un mois.

Azote primitif	23 ^{cc} , 38
Gaz final	26 , 40 (azote pur)

EXPÉRIENCE II. Terre additionnée de salpêtre et maintenue en vase clos.

Azote primitif	18 ^{cc} , 57
Gaz final	23 , 90 contenant 2 ^{cc} , 0 de Az ² O.

EXPÉRIENCE III. Terre mélangée de salpêtre et de glucose.

Azote primitif	22 ^{cc} , 05
Gaz final	42 , 8 contenant 10 ^{cc} , 0 de Az ² O.

Quelques gaz recueillis pendant des fermentations faites systématiquement, en présence d'azotates, contenaient jusqu'à 40 % de protoxyde d'azote, dosé par l'alcool ou par l'eudiomètre.

Par conséquent les nitrates sont réduits par le ferment butyrique comme ils le sont par l'hydrogène naissant ordinaire : c'est une preuve de plus que les fermentations donnent naissance à des réactions exothermiques, normales, et qui pourraient se chiffrer par un nombre déterminé de calories, si on connaissait exactement la nature des produits qu'elles forment en agissant sur le sucre.

MM. Gayon et Dupetit, de Bordeaux, sont arrivés, en suivant une marche toute différente de la nôtre, à voir comme nous les nitrates disparaître au contact d'un microbe qu'ils n'ont pas encore décrit, et ces Messieurs paraissent disposés à croire que le dégagement d'azote qu'on obtient ainsi est le produit direct de la fermentation ; nous pensons qu'il est plus naturel d'admettre que ce dégagement de gaz est dû à une réaction secondaire, et nous avons pu, du reste, observer d'autres phénomènes de réduction produits par le même microbe sur quelques corps fortement oxydés.

C'est ainsi, par exemple, qu'en présence de l'hydrate ferrique, il forme rapidement du butyrate ferreux qu'on retrouve en dissolution.

L'azote et le gaz hilarant paraissent être les seuls produits importants de la réduction des nitrates par le ferment butyrique : nous n'avons pas observé la formation d'une quantité sensible d'ammoniaque (peut-être une trace de méthylamine), ni d'azotites, ni d'hypoazotites, ni d'oxyammoniaque.

La pureté relative du ferment qui se développe ainsi par la seule action de la terre sur le sucre pourrait sans doute favoriser beaucoup la production de l'acide butyrique dans les mélanges qu'on emploie d'habitude pour le préparer ; peut-être même pourrait-on obtenir cet acide en grandes quantités par la fermentation du sucre ou de la mélasse additionnés seulement de craie et d'un peu de terre riche en matière organique. Dans nos premiers essais nous avons réussi à extraire, de deux litres seulement de liquide fermenté pendant trois semaines entre 35 et 40°, environ 16 grammes de butyrate de soude pur et sec, et ce rendement, obtenu dans une opération irrégulière, doit être considéré comme un minimum.

Pour extraire l'acide butyrique des liquides qui renferment encore beaucoup de sucre non transformé, nous recommandons le procédé suivant : on concentre presque jusqu'à siccité, puis on distille plusieurs fois de suite avec de petites quantités d'eau et un excès d'acide borique qui ne carbonise pas le sucre ; on arrive rapidement, au bain de paraffine à 160°, à extraire la presque totalité de l'acide butyrique qui distille étendu ; on sature exactement par le bicarbonate de soude, on évapore à sec et on fait recristalliser dans l'alcool.

Les phénomènes que nous venons de décrire présentent une certaine importance au point de vue agricole : on sait, en effet, que sur toute la surface d'une terre où existe le ferment nitrique,

la nitrification est active, et les produits solubles qui en résultent sont entraînés, pour la plus grande partie, dans les eaux de drainage. On admet ordinairement que sur un sous-sol imperméable cette perte d'azote n'a plus lieu : les expériences précédentes démontrent qu'elle peut se produire encore, car le bacillus amylobacter peut se développer dans les couches profondes du sol, dépouillé d'oxygène, et réduire ainsi les nitrates à l'état de gaz qui se dégagent, et sont définitivement perdus pour l'alimentation végétale.

La chaux, même en petite quantité, arrête immédiatement la fermentation butyrique ; par conséquent la réduction des nitrates ne doit plus avoir lieu en sa présence, et, à ce nouveau point de vue, il nous paraît nécessaire de modifier la théorie généralement admise du chaulage ; nous avons entrepris sur ce sujet quelques expériences nouvelles ; nous y reviendrons prochainement.

Sur les sels doubles préparés par fusion ; par MM. BERTHELOT et ILOSVAY.

1. Les sels doubles peuvent être préparés par deux voies distinctes : par voie humide, c'est-à-dire en faisant réagir en présence de l'eau les sels simples ou les corps susceptibles de leur donner naissance ; ou bien par voie sèche, en fondant ensemble les sels simples ou les corps susceptibles de leur donner naissance. C'est ainsi que le mélange des carbonates de potasse et de soude fond plus aisément que chacun des sels séparés (Mitscherlich) : de même, le mélange des deux sulfates (Rose), des deux azotates (220° au lieu de 333° , 5 pour AzO^6K et 306° pour AzO^6Na , d'après Person) ; de même, le mélange des sulfates de soude et de baryte, celui des carbonates de soude et de baryte (Berthier), etc. Quelques-uns des sels doubles ainsi formés manifestent même leur existence par voie humide, tant à l'état de combinaison complète et isolée que dans l'état dissocié, par exemple, au sein des précipités, dont ils ralentissent les lavages. Par voie sèche, ils interviennent dans les réactions et doubles décompositions au même titre que les hydrates salins par voie humide, c'est-à-dire en raison de leur chaleur propre de formation et de leur état de dissociation : double condition qui règle les équilibres aussi bien par voie sèche que par voie humide, conformément aux règles de statique chimique que l'un de nous a exposées et justifiées par des exemples aussi nombreux que décisifs.

2. Nous avons entrepris l'étude méthodique des sels doubles préparés par fusion et formés par les sels d'un même acide uni aux bases alcalines et alcalino-terreuses, tels que les carbonates, les sulfates, les chlorures de potassium, de sodium, de baryum, de strontium, de calcium, de magnésium : soit, en tout, quinze sels simples, associés deux à deux, suivant diverses proportions, de façon à constituer trois séries régulières, comprenant quarante et un systèmes doubles, lesquels ont été étudiés d'abord quelques instants après leur solidification, puis deux mois plus tard, afin de permettre aux composés de parvenir à un état final bien déterminé.

3. Nous avons reconnu ainsi que les sels doubles anhydres appartiennent à deux catégories distinctes : les uns sont stables, c'est-à-dire qu'ils subsistent indéfiniment à la température ordinaire : tels sont les chlorures doubles de potassium et de magnésium, les sulfates doubles de magnésium et de potassium ou de sodium, les carbonates doubles de potasse et de soude, etc. De tels sels doubles sont formés, même à froid, avec dégagement de chaleur. Les autres sels doubles, préparés par voie de fusion à une température rouge ou voisine, subsistent tout d'abord à la température ordinaire, mais non d'une manière définitive, car ils se transforment peu à peu, tantôt rapidement, tantôt lentement, en revenant à l'état de sels simples. Ce sont des combinaisons formées vers le rouge, sans doute avec dégagement de chaleur, comme toute combinaison directe ; elles dégagent également de la chaleur en se décomposant, non plus au rouge, mais à la température ordinaire, ce qui explique leur instabilité. Une telle opposition entre les conditions de leur formation au rouge et à froid résulte de l'inégalité des chaleurs spécifiques et des chaleurs de fusion ; elle impose, comme nous avons eu occasion de le dire souvent, une grande réserve lorsqu'on veut étendre aux réactions produites à de hautes températures les conclusions tirées des chaleurs de formation mesurées à la température ordinaire. Il est clair que les chaleurs de formation doivent être évaluées aux températures mêmes des réactions (1).

4. Ainsi, un sel double, formé avec dégagement de chaleur vers

1 On voit par là qu'il n'est pas légitime d'étendre à des températures très élevées, telles que 2000° et 3000°, température de combustion des mélanges gazeux de l'hydrogène avec l'oxygène ou le chlore, les conclusions déduites des chaleurs de combinaison mesurées au voisinage de zéro.

le rouge et dans l'état fondu, pourra se présenter à la température ordinaire comme un composé formé avec absorption de chaleur. On connaît déjà plus d'un exemple de combinaison exothermique, susceptible de devenir endothermique par un abaissement de température. Or, une telle combinaison représente, dans la plupart des cas, un système provisoire et mobile, lequel tend de lui-même à reprendre son état d'équilibre le plus stable, sous l'influence du temps et de certaines actions mécaniques. Il en est de même de ces alliages métalliques qui se réchauffent spontanément, quelque temps après leur solidification; probablement à cause de la décomposition exothermique de quelque composé formé dans l'état de liquidité.

5. Ici se présente une observation. Les sels simples eux-mêmes, récemment fondus et solidifiés, ne prennent pas toujours immédiatement leur état définitif. Person en avait fait la remarque il y a longtemps, et les physiciens ont observé, à diverses reprises, des faits analogues; nous en avons signalé quelques-uns. Mais, en les examinant de près, il est facile de reconnaître que, toutes les fois qu'il s'agit de *sels simples*, les quantités de chaleur ainsi retenues dans les premiers moments sont très petites. Person a trouvé un écart de $+ 0^{\text{cal}},09$ pour NaCl. L'un de nous a signalé récemment, pour HgCl, un écart de $+ 0,4$; pour HgBr : $+ 0,3$.

Nous avons repris ces mesures pour les sels simples que nous nous proposons d'associer.

6. Pour les sels doubles, les écarts sont souvent beaucoup plus considérables, parfois dans la proportion de 1:10. On trouvera dans les *Comptes rendus de l'Académie*, séance du 5 juin 1882, le tableau de nos expériences sur dix sels simples et sur quarante et un systèmes, représentant les sels doubles ou formés par l'association des sels simples mélangés deux à deux en rapport équivalent et fondus ensemble. Ces systèmes comprennent les chlorure, bromure, iodure de potassium; les chlorures de sodium, baryum, strontium, calcium, magnésium; les sulfates de potasse, soude, baryte, strontiane, magnésie; les carbonates de potasse, soude et baryte.

7. Voici les résultats généraux qui découlent de ces expériences relativement à la formation des sels doubles par fusion ignée et à leur rôle dans les réactions chimiques, telles que doubles décompositions, formation de sels ou d'oxydes cristallisés, etc.

Un certain nombre de systèmes, formés par l'association ignée

de deux sels, présentent une chaleur de dissolution moindre que la somme de celle des composants; dès lors, la chaleur de combinaison des deux sels à la température ordinaire est positive; tels sont :

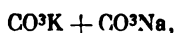
1° Les chlorures doubles de potassium et de magnésium fondus. Pour $\text{MgCl} + \text{KCl}$, la chaleur de formation = + 1,27 tout d'abord; + 1,83, après deux mois. Pour $2 \text{MgCl} + \text{KCl}$: + 3,11, puis + 2,94. Pour $2\text{KCl} + \text{MgCl}$, de même + 2,27 puis + 2,12. Ces valeurs numériques montrent qu'il existe au moins deux sels doubles distincts. Le rapport $2\text{MgCl} + \text{KCl}$ répond à un sel double, cristallisable par voie humide : $\text{KCl}, 2\text{MgCl}, 12\text{H}_2\text{O}$.

La formation du sel double hydraté dégage + 1,14; au lieu de + 3,02 pour le sel anhydre.

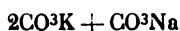
2° Le chlorure de calcium et de potassium fondu, $\text{KCl} + \text{CaCl}$, a donné + 1,23, puis + 1,29, valeurs qui se confondent et qui indiquent l'existence d'un sel double, sans en définir, d'ailleurs, autrement les proportions.

3° Il en est de même du chlorobromure de baryum, $\text{BaCl} + \text{BaBr}$. En effet, la dissolution du sel double, récemment fondu, a dégagé + 1,65 à 18°,3; celle de ses composants + 1,08 + 2,09 = + 3,17. D'où résulte la chaleur de combinaison + 1,52.

4° Le carbonate double de potassium et de soude fondu



a fourni la chaleur de combinaison + 1,77, puis + 1,98. M. de Margnac a décrit un sel double hydraté, formé dans les mêmes rapports. Par voie sèche, il paraît en exister plusieurs, car



a donné + 2,41, puis + 2,63. $\text{CO}^3\text{K} + 2\text{CO}^3\text{Na}$ a fourni seulement + 0,80, puis + 1,20, ce qui pourrait s'expliquer par l'existence du sel formé à équivalents égaux.

5° Le sulfate double de potasse et de magnésie, $\text{SO}^4\text{K} + \text{SO}^4\text{Mg}$, fondu, répond à une chaleur de formation + 3,17, puis + 4,36; le sulfate double de sodium et de magnésium, fondu, + 1,80, puis + 2,16. Ces deux sels doubles sont faciles à préparer par voie humide, dans l'état d'hydrate.

Ainsi l'on peut constater l'existence de toute une série de sels doubles, chlorures doubles, chlorobromures, carbonates doubles, sulfates doubles formés par voie sèche, et qui conservent, même à la température ordinaire, une chaleur de combinaison positive.

Dès lors ces sels doubles sont stables, et la plupart d'entre eux susceptibles d'être reproduits par voie humide.

8. Un grand nombre de systèmes, formés par l'association ignée de deux sels, présentent, au contraire, une chaleur de dissolution plus grande que la somme de celles des composants : l'inégalité va le plus souvent en diminuant, parfois jusqu'à zéro avec le temps.

L'excès thermique ainsi constaté représente ce que l'on appelait autrefois la chaleur de fusion retenue par le système récemment solidifié. Il est d'autant plus grand que l'on se rapproche davantage de la température de fusion des systèmes. Certains de ceux-ci dégagent, pendant le refroidissement, des quantités de chaleur très supérieures à celles qui répondraient à leur chaleur spécifique constatée ultérieurement. On peut citer, par exemple, l'azotate double de soude et de potasse $\text{AzO}^6\text{K} + \text{AzO}^6\text{Na}$, qui dégage vers $76^\circ, +1^{\text{cal}}, 30$. Ces faits rappellent certains alliages métalliques ; mais ils ne peuvent être appréciés rigoureusement que si l'on ramène les systèmes à un état final strictement défini et toujours identique à lui-même : ce que la dissolution permet d'exécuter pour les sels doubles, tandis qu'on ne possède aucune garantie de ce genre pour les alliages.

Ces variations répondent à l'état antérieur du système fondu, soit qu'il s'agisse de modifications isomériques spéciales, comme pour le soufre, soit qu'il s'agisse de combinaisons formées par fusion d'une façon normale, c'est-à-dire avec dégagement de chaleur, mais qui deviennent endothermiques pendant le refroidissement.

9. La stabilité des systèmes ainsi formés, après refroidissement, dépend de son état vitreux et de diverses autres conditions. La durée en est très variable. Par exemple, au bout d'un mois, $\text{KCl} + \text{KI}$ a repris son état initial ; $\text{KBr} + \text{KI}$ en est devenu très voisin. $\text{NaCl} + \text{BaCl}$ l'avait repris après deux mois ; de même $\text{NaCl} + \text{CaCl}$, $2\text{SO}^4\text{Na} + \text{SO}^4\text{Ba}$, etc., tandis que $\text{KCl} + \text{KBr}$, après un mois, n'avait pas varié de moitié ; $\text{KCl} + \text{BaCl}$, en deux mois, avait varié seulement de $-1,5$ à $-1,3$; $\text{SrCl} + \text{CaCl}$ de $-1,9$ à $-1,7$; $\text{SO}^4\text{K} + \text{SO}^4\text{Na}$ n'avait pas changé sensiblement ni plus que $2\text{SO}^4\text{K} + \text{SO}^4\text{Ba}$ ou $\text{CO}^3\text{K} + \text{CO}^3\text{Ba}$, etc. La pulvérisation préalable du sel double accélère ces changements. Mais on voit pourtant que les sels doubles formés par fusion peuvent subsister pendant un temps très long, malgré le caractère endothermique qu'ils prennent pendant le refroidissement.

10. Ces sels doubles jouent un rôle important dans une multitude de réactions et de métamorphoses opérées par voies sèches. Nous citons, entre autres, les cristallisations du sulfate de baryte et de strontiane, au sein de leurs sulfates doubles. De même le carbonate de baryte cristallise aux dépens des carbonates doubles fusibles qui le renferment. On obtient ainsi de véritables cristallisations par voie sèche, du même ordre que les silicates naturels reproduits par voie de fusion ignée par M. Fouqué. Les silicates cristallisés résultant de la dévitrification lente⁽¹⁾ des verres (porcelaine de Réaumur); le corindon, les rubis et les silicates cristallisés, obtenus par MM. Fremy et Feil, se forment dans des conditions du même ordre. En d'autres termes, on obtient par voie de fusion ignée des sels doubles, dont la dissociation et les décompositions ultérieures reproduisent leurs composants cristallisés. Cette décomposition s'opère tantôt au moment de la solidification, tantôt d'une manière plus lente dans la masse solidifiée, non sans un dégagement de chaleur caractéristique.

Une autre application des plus importantes de l'existence de ces sels doubles consiste dans leur intervention dans les doubles décompositions opérées par voie sèche, par exemple, la réaction des carbonates alcalins sur le sulfate de baryte. Ces réactions s'opèrent en général d'une manière telle que le système qui dégage le plus de chaleur se forme de préférence, ainsi que M. Ostwald l'a montré récemment dans un Mémoire intéressant (*Journal für praktische Chemie*, N. F., t. XXV, p. 1), mais sans se rendre un compte exact du rôle des sels doubles. En effet, les réactions de cet ordre ne sont pas totales, comme on le savait depuis longtemps, lorsqu'on opère à équivalents égaux. Pour les accomplir, il convient d'employer un excès de carbonate alcalin; en un mot, nous avons affaire ici à des équilibres, dépendants des proportions relatives des corps réagissants. Or, il ne saurait en être autrement, du moment où il se forme dans les réactions des sels doubles en partie dissociés, et qui servent d'intermédiaires. Par exemple, lorsqu'on fait réagir le carbonate de soude sur le sulfate de baryte, la réaction véritable n'a pas lieu entre quatre sels simples, tels que le carbonate de baryte, le carbonate de soude, le sulfate de baryte et le sulfate de soude. Il se forme en même temps un carbonate double de soude et de baryte, un sulfate double de soude et de baryte. L'état de dissociation des sels doubles amène la for-

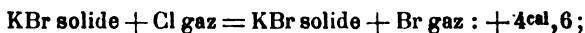
(1) *Le verre*, par M. Peligot, p. 37 (1878).

mation prépondérante des sels simples qui en dérivent. Si ces derniers s'éliminent, leur formation peut devenir totale: s'ils demeurent en présence de leurs composants leur formation est limitée au degré marqué par la dissociation des sels doubles, degré qui change avec les proportions relatives.

Les principes qui règlent cet ordre de réactions par voie sèche sont exactement les mêmes que ceux qui règlent les réactions par voie humide. Dans un cas comme dans l'autre les équilibres résultent de l'intervention de composés secondaires qui existent à l'état de dissociation partielle. On a montré déjà, à bien des reprises, que ces réactions et ces équilibres sont les conséquences normales des principes thermochimiques.

Sur les déplacements réciproques des corps halogènes et sur les composés secondaires qui y président; par M. BERTHELOT.

Le déplacement du brome par le chlore dans les sels haloïdes a été l'origine de la découverte de cet élément par Balard: c'est un fait général et partout enseigné. Ce déplacement a lieu avec dégagement de chaleur notable, tel que le montrent les chiffres suivants, relatifs à la température ordinaire:



avec $\text{BaBr} : +6^{\text{cal}},8$; avec $\text{AgBr} : +1^{\text{cal}},5$ seulement. Toutes ces réactions s'opèrent donc conformément aux principes thermochimiques. Elles représentent le phénomène fondamental et elles avaient même été regardées comme totales jusqu'à ces derniers temps. Cependant un savant russe, M. Potilitzine, a publié récemment des expériences qui tendent à établir que les réactions inverses se produisent également, dans une mesure faible à la vérité, lorsqu'on opère à équivalents égaux, mais plus considérable en présence d'un grand excès de brome. Ceci m'a engagé à répéter les expériences et à en préciser davantage les conditions thermochimiques; j'ai découvert ainsi les intermédiaires véritables et méconnus jusqu'à présent de ces réactions inverses, lesquels sont les perbromures métalliques, le chlorure de brome et les chlorobromures métalliques: composés secondaires dont la chaleur de formation et la dissociation expliquent tous les phénomènes.

Voici mes observations: j'examinerai d'abord les réactions du brome sur les chlorures, dans des conditions diverses et pré-

cisées avec le plus grand détail, puis je parlerai des composés secondaires, et je montrerai l'application des données précédentes à l'interprétation des réactions.

I. ACTION DU BROME SUR LES CHLORURES.

1° *Chlorure de potassium*. — Le brome pur, agissant à équivalents égaux sur le chlorure de potassium sec, soit à froid pendant cinq jours, soit à chaud pendant $\frac{1}{4}$ d'heure, ne produit qu'un déplacement insensible : je dirais même nul, s'il était permis de négliger des variations de poids de 0^{gr},0025 et 0^{gr},002 sur 1 gramme environ de matière, et surtout si les expériences suivantes n'indiquaient l'existence d'une certaine réaction.

L'action à froid a été trouvée également presque insensible pour $KCl + 3Br$.

J'ai répété l'essai de la façon suivante : la nacelle renfermant le sel était placée au milieu d'un long tube horizontal et chauffée vers le rouge sombre, tandis qu'on faisait circuler à sa surface, par des distillations alternatives et lentes, le brome contenu dans deux récipients de verre, ajustés à l'émeri aux deux extrémités du tube : l'un des récipients était chauffé, l'autre refroidi.

En opérant avec $KCl + 19Br$, une heure et un quart de chauffage, quatre distillations, 5,5 centièmes de chlorure ont été décomposés ; après 4 heures et 9 distillations : 7, 8 %.

Ainsi le brome attaque le chlorure de potassium en développant une réaction inverse, presque insensible à la vérité à équivalents égaux, mais qui devient manifeste en présence d'un grand excès de brome, surtout si l'on entraîne les produits (chlorure de brome) par volatilité.

2° *Chlorure de baryum* $BaCl + 21Br$. — Après quatre heures d'action vers le rouge sombre et huit distillations : 23,2 centièmes substitués.

3° *Chlorure d'argent* (sec, mais non fondu). — $AgCl + 2Br$ environ dans une nacelle de porcelaine, à froid, pendant cinq jours. Substitution : 4 %.

$AgCl + 7Br$ à froid, cinq jours. Substitution : 7,2 %.

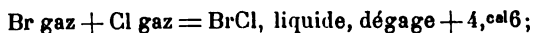
$AgCl + 21Br$ au rouge sombre, trois heures, six distillations. Décomposition s'élevant aux 97 centièmes.

Ainsi la substitution inverse, minime avec le chlorure de potassium, même en présence d'un grand excès de brome, est plus marquée avec le chlorure de baryum et davantage encore avec

le chlorure d'argent. Ces faits sont d'accord, comme on va le montrer, avec les prévisions tirées de l'existence et de la grandeur relative des chaleurs de formation des composés secondaires.

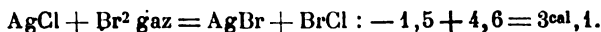
II. COMPOSÉS SECONDAIRES.

1° *Chlorure de brome*, BrCl , produit commun qui se forme avec tous les chlorures traités par un excès de brome. Or,



ce chiffre répond à la fraction combinée, laquelle serait à peu près égale, à froid, à la fraction dissociée, d'après les analogies tirées du chlorure d'iode liquide ($+ 9 \text{cal}_8$) et des composés analogues. (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXI, p. 370.)

Quoi qu'il en soit, la chaleur de formation observée sur le chlorure de brome, suffit pour expliquer la décomposition partielle du chlorure d'argent par le brome à froid :



La décomposition est d'ailleurs limitée, en raison de la dissociation du chlorure de brome, et elle est réglée, au contact du solide et du liquide, par un coefficient spécifique, conformément au principe des surfaces de séparation et aux lois de M. Ditte (*Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 96 et 99.)

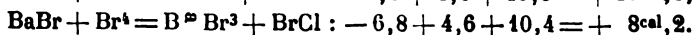
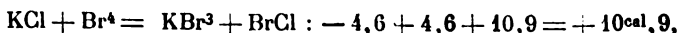
A chaud, et peut-être même à froid, la formation du chlorobromure d'argent, dont il sera bientôt question, concourt au déplacement.

2° *Perbromures de potassium et de baryum*,

$\text{KBr} + \text{Br}^2 \text{ gaz} = \text{KBr}^3$ dégage : sels solides $+ 10 \text{cal}_9$; sels dissous $+ 11,5$. Les valeurs sont donc très voisines pour ces deux états.

$\text{BaBr} + \text{Br}^2 \text{ gaz} = \text{BaBr}^3$, dégage, d'après mes mesures, les sels dissous en présence de $30\text{H}^2\text{O}^2$: $+ 10 \text{cal}_4$; valeur que l'on peut admettre, au moins comme approchée, pour l'état anhydre.

Ces perbromures ne se forment que lentement à l'état anhydre, et ils demeurent dissociés. Leur chaleur de formation rend compte des déplacements inverses, surtout à froid, avec le chlorure de potassium et avec le chlorure de baryum; bien entendu, en l'ajoutant à celle du chlorure de brome,



Mais les réactions demeurent limitées, à cause de la dissociation des perbromures alcalins et de celle du chlorure de brome; le tout conformément aux notions signalées plus haut. S'il n'y avait pas d'autre composé, il semble que la réaction devrait aller moins loin avec le baryum, ou tout au moins rester dans des limites voisines. Mais il y a un troisième composé secondaire, également exothermique, avec le baryum.

3° *Chlorobromures*. — Le sel double de baryum peut être obtenu par fusion : j'ai reconnu que :



C'est là un nouveau composé qui ne paraît pas dissocié à froid et qui joue un certain rôle. Seul, il ne suffirait pas à compenser les $6^{\text{cal}},8$ qui font la différence thermique entre le chlorure et le brome; mais sa formation aux dépens de l'excès de chlorure non décomposé concourt avec celle des corps dissociés (chlorure de brome et de perbromure de baryum) pour déterminer et accroître la production d'une certaine dose de bromure de baryum.

A chaud, il convient de faire intervenir également le chlorobromure de potassium. L'existence et le rôle d'un semblable sel double résultent de divers faits; ils sont appuyés d'ailleurs par la difficulté avec laquelle le chlore élimine les dernières traces de brome; ainsi j'ai observé que cette élimination vers 400° , même après 3 heures de chauffage, n'est pas encore complète.

Cette même résistance met aussi en évidence l'existence à haute température d'un chlorobromure d'argent, déjà signalé par les minéralogistes. En effet, le système $\text{AgCl} + \text{AgBr}$, chauffé deux heures vers 400° , dans un courant lent de chlore sec, a perdu seulement un tiers du brome qu'il contenait. Le surplus s'est éliminé entièrement, mais seulement après quatre heures de nouvelle réaction.

Les observations de ce genre ne sont pas rares en chimie : les analystes les signalent continuellement. Cette différence entre la promptitude d'attaque des premières proportions et la lenteur d'attaque des dernières, surtout dans les conditions où les produits sont éliminés, n'a guère été expliquée jusqu'ici. Elle résulte, à mon avis, de la formation de certains sels doubles et composés secondaires, dont la chaleur de combinaison surpasse la chaleur mise en jeu dans la décomposition directe des sels simples. Ces composés secondaires résistent donc à une première

action, et ils résisteraient même indéfiniment s'ils n'étaient pas dissociables par l'action de la chaleur (ou des dissolvants); mais leur dissociation lente est déterminée par la destruction des sels simples qui maintenaient l'équilibre, et elle reproduit les mêmes sels simples, qui se détruisent à mesure, en vertu de la réaction normale : la dissociation du sel double, ou du composé secondaire, se reproduisant sans cesse, finit par amener la réaction à sa limite définitive.

Ainsi l'ensemble des faits que je viens d'exposer rend compte du déplacement du brome par le chlore, réaction principale, déterminée par la grandeur relative des chaleurs de formation des composés fondamentaux; il rend compte encore des équilibres et des déplacements inverses : réactions accessoires et perturbatrices, qui résultent également de la grandeur prépondérante des chaleurs de formation de certains composés secondaires. Les dernières réactions sont peu sensibles et même négligeables dans les circonstances ordinaires, à cause de l'état de dissociation de composés secondaires; elles ne deviennent apparentes que si l'on exagère l'influence de ces derniers, soit en restreignant la dissociation par l'emploi d'un grand excès de brome, soit en reproduisant sans cesse les effets par cet artifice qui consiste à éliminer à mesure les produits volatils.

En un mot, dans les déplacements réciproques des corps halogènes comme dans les conditions presque innombrables que j'ai eu occasion de passer en revue depuis le début de mes recherches, les réactions directes, les réactions inverses et les équilibres demeurent invariablement soumises aux règles de la thermochimie.

Correspondance suédoise de M. P.-T. CLÈVE.

Sur l'acide naphthyle-sulfureux α -chloré; par M. K.-E.

ARNELL.

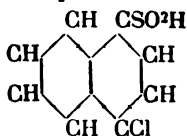
M. Zinin a déjà montré que la naphthaline α -chlorée donne avec l'acide sulfurique un acide sulfoné cristallisable. Cette réaction ne paraît fournir qu'un seul dérivé, ou du moins qu'un seul dérivé prépondérant. Le chlorure $C^{10}H^7SO^2Cl$ constitue de grands cristaux, bien formés, fondant à 95° . Il a fourni à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
S	12,18	12,26
Cl	26,83	27,20

Chauffé avec un excès de PCl^5 , ce chlorure donne de la naphthaline

β -dichlorée, fondant à 68° et contenant 35,53% Cl (théorie 36,04%.)

La naphthaline β -chlorée étant un dérivé α contenant les deux atomes de chlore dans le même noyau benzénique, l'acide naphtylsulfureux α -chloré doit avoir pour formule



L'acide naphtylsulfureux α -bromé, obtenu par M. Jolin (t. 28, p. 516) en faisant réagir l'acide sulfurique fumant sur la naphthaline α -bromée, possède une constitution analogue.

L'auteur se propose de soumettre à une étude détaillée les divers acides naphtyle-sulfureux chlorés.

Sur les dérivés nitrés des acides naphtyle-disulfureux,
par M. I.-E. ALÉN.

En traitant le chlorure de l'acide α -disulfureux (fondant à 157-158°), à la température ordinaire, par un mélange d'acides azotique et sulfurique concentrés, on obtient deux produits qu'on peut séparer par des cristallisations répétées dans la benzine. Le produit le plus soluble constitue un dérivé mononitré, le moins soluble, un dérivé dichloré.

Le chlorure mononitré $\text{C}^{10}\text{H}^5(\text{AzO}^2)(\text{SO}^2\text{Cl})^2$ cristallise dans la benzine en grands cristaux tabulaires, jaunâtres, contenant de la benzine qu'ils perdent en devenant opaques. Dans l'acide acétique le corps cristallise en petites aiguilles jaunes, fusibles à 140-141°. L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Az.	3,80	3,78
Cl.	19,90	19,19

Le chlorure dinitré $\text{C}^{10}\text{H}^4(\text{AzO}^2)^2(\text{SO}^2\text{Cl})^2$ cristallise dans la benzine en aiguilles aplaties et radiées, fusibles à 218°,5—219°,5. L'analyse a donné $\text{Az} = 7,15$; $\text{S} = 15,36$ (le calcul exige $\text{Az} = 8,75$ et $\text{S} = 15,42$).

Le chlorure de l'acide β -naphtyldisulfureux (fusible à 226°) fournit, avec le mélange des acides azotique et sulfurique concentrés, un dérivé mononitré $\text{C}^{10}\text{H}^5(\text{AzO}^2)(\text{SO}^2\text{Cl})^2$ qui cristallise en prismes jaunâtres courts, fusibles à 185—187°. L'analyse a fourni les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Az.	3,78	3,78
Cl.	19,59	19,19

Le dérivé mononitré de l'acide naphthyl- α -disulfureux a été obtenu en faisant digérer le chlorure avec de l'eau à 150° e tubes scellés. C'est un corps très soluble, cristallisant en aiguille flexibles. Les sels d'ammonium, de calcium et de plomb sont très solubles; le sel de baryum l'est beaucoup moins.

En traitant le chlorure par l'ammoniaque aqueuse, on obtient deux produits dont l'un, l'amide, est peu soluble et dont l'autre probablement $C^{10}H^5(AzO^2)SO^2AzH^2.SO^3AzH^4$, est assez soluble. L'amide $C^{10}H^5(AzO^2)(SO^2AzH^2)^2$ constitue des aiguilles aplaties, peine colorées, fondant à 285° en se décomposant. Son analyse a fourni les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
C.	36,17	36,25
H.	2,90	2,72
Az	12,69	12,69

L'auteur se propose de continuer l'étude de ces acides nitrés.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Non-existence de l'acide pentathionique; par M. W. SPRING (1).

Il est impossible de suivre l'auteur dans les longs développements que comporte son mémoire (2^e partie), et qui ont pour but de démontrer que l'acide pentathionique n'existe pas et que la solution de Wackenroder, notamment, obtenue en dissolvant à 16 fois dans l'eau de l'acide sulfureux et de l'hydrogène sulfuré, est une dissolution de soufre dans l'acide tétrathionique. ED. W.

Sur les phosphates de thallium et de lithium; par M. C. RAMMELSBERG (2).

PHOSPHATES DE THALLIUM. — L'auteur a refait l'analyse des trois phosphates thalleux décrits par Lamy. Pour ces analyses, le sel

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 243, p. 329 à 363.

(2) *Poggendorff's Annalen*, t. 46, p. 694 à 709. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2228.

a été mis en digestion avec du sulfure ammonique; le sulfure a été ensuite oxydé par l'acide azotique et converti en sulfate, qui a été pesé après calcination dans un creuset couvert.

Le *phosphate trithalleux* se précipite en prismes déliés, soyeux, lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à un mélange de sulfate de thallium et de phosphate disodique. Il est anhydre et fond au rouge en un liquide qui se prend en une masse cristalline blanche par le refroidissement.

On obtient le *phosphate monothalleux* cristallisé en saturant incomplètement l'acide phosphorique par du carbonate de thallium ou en dissolvant le sel précédent dans l'acide phosphorique. Il commence à perdre de l'eau à 200°, mais ne se transforme complètement en métaphosphate qu'à une température plus élevée. Fondu, le métaphosphate forme un verre incolore, soluble dans l'eau; s'il a été obtenu au-dessous du rouge, il est opaque et peu soluble. Les cristaux présentent les faces observées par M. Des Cloizeaux.

Combinaison de phosphates mono- et dithalleux. — Lorsqu'on sature à chaud l'acide phosphorique par le phosphate trithalleux, on obtient en premier lieu des cristaux de ce sel, puis, par la concentration, de petits prismes transparents offrant la composition $\text{PO}^*\text{Ti}^2\text{H} + 2\text{PO}^*\text{TiH}^2$, à peu près inaltérables à 200° et se transformant par la fusion en un mélange de métaphosphate et de pyrophosphate. Ce sel double avait été envisagé par Lamy comme le phosphate dithalleux hydraté; les cristaux examinés par M. Des Cloizeaux ont la forme du sel double.

Mélanges isomorphes des phosphates de thallium et d'ammonium. — Les eaux-mères de la précipitation du phosphate trithalleux par l'ammoniaque fournissent, par la concentration, des cristaux quadratiques répondant à la formule $\text{PO}^*\text{H}^2\text{R}$ et renfermant du thallium et de l'ammonium dans le rapport 1 : 10 (l'auteur a déjà décrit antérieurement un sel analogue, t. 14, p. 155.) L'auteur décrit un autre mélange, offrant la forme du phosphate $\text{PO}^*\text{H}(\text{AzH}^4)^2$ et ayant pour composition $\text{PO}^*\text{Ti}^2\text{H} + 36\text{PO}^*\text{Am}^2\text{H}$.

Phosphates thalliques. — Le phosphate disodique donne dans une solution de sulfate thallique un précipité blanc, devenant brun par l'ébullition, et constituant le sel basique



Lorsqu'on ajoute du chlorure thallico-potassique à une solution de $\text{PO}^*\text{Na}^2\text{H}$, il se forme un précipité jaune, sans doute

$4\text{PO}^4\text{Ti}'''', \text{Ti}^2\text{O}^3 + 12\text{H}^2\text{O}$ (M. Willm a fait connaître le phosphate thallique neutre et le sel basique $2\text{PO}^4\text{Ti}'''', \text{Ti}^2\text{O}^3$).

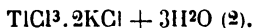
PHOSPHATES DE LITHIUM. --- Le sel trilitique se sépare à l'état cristallin de sa solution acétique. Séché à l'air, il renferme tantôt 1 à 2 % d'eau hygroscopique, tantôt 3 à 4 % qui ne se dégagent complètement qu'au delà de 100° ; cela correspond à la formule $4\text{PO}^4\text{Li}^3 + \text{H}^2\text{O}$.

Le phosphate monolithique reste dissous, après séparation de PO^4Li^3 , lorsqu'on traite l'acide phosphorique par le carbonate de lithium. On l'obtient aussi en évaporant une solution d'acétate de lithium dans l'acide phosphorique ou une solution chlorhydrique ou nitrique du sel trimétallique. Ce sel est hygrométrique. Chauffé à $200\text{--}250^\circ$, il est converti en pyrophosphate acide; chauffé plus fort, il fond et se convertit en métaphosphate. — On obtient un sel plus acide, $\text{P}^2\text{O}^8\text{LiH}^5 + \text{H}^2\text{O}$ lorsqu'on évapore dans le vide, à consistance sirupeuse, la solution du sel précédent dans l'acide phosphorique, il forme de gros cristaux transparents et déliquescents. — L'auteur n'a pas pu obtenir le phosphate dilithique.

ED. W.

Sur le chlorure thallico-potassique ;
par M. C. RAMMELSBURG (1).

En préparant le sel double quadratique $\text{TiCl}^3.3\text{KCl} + 2\text{H}^2\text{O}$, déjà décrit par l'auteur, ce dernier en a obtenu un autre, en cristaux volumineux clinorhombiques, de la formule



Ce sel perd $2\text{H}^2\text{O}$ sur l'acide sulfurique.

ED. W.

Sur l'hypo-iodite de calcium ; par MM. G. LUNGE
et R. SCHOCH (3).

Les auteurs discutent les anciennes expériences de Schönbein sur ce sujet (4). Les résultats de leurs expériences peuvent se résumer dans les lignes suivantes :

En broyant un mélange d'iode, d'hydrate de calcium et d'eau,

(1) *Poggendorff's Annalen* (2), t. 16, p. 709.

(2) M. Willm a décrit, en outre, le sel cubique $2\text{TiCl}^3.3\text{KCl} + 3\text{H}^2\text{O}$, (Réduction).

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1883.

(4) *Journal für praktische Chemie*, 1861. t. 84, p. 387.

il se forme, à côté d'iodure et d'iodate de calcium, des quantités notables d'un composé incolore, d'une odeur rappelant celle de l'iodoforme et qui jouit de propriétés décolorantes.

Ce corps présente beaucoup d'analogie avec le chlorure de chaux. Les résultats analytiques s'accordent avec la formule CaOI^2 ou $\text{Ca(OI)}^2 + \text{CaI}^2$; il n'est pas aussi instable qu'on l'avait admis jusqu'ici; il ne se décompose qu'à la lumière solaire. Par une ébullition de plusieurs heures, on n'arrive à en décomposer que la moitié, contrairement aux assertions de Schönbein sur les hypo-iodites de potassium et d'ammonium.

G. DE B.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action de l'ammoniaque sur l'aldéhyde propionique (note préliminaire); par M. WAAGE (1).

L'aldéhyde propionique fortement refroidie absorbe le gaz ammoniac en donnant une petite quantité d'un corps blanc, amorphe, qui paraît avoir pour composition $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}.\text{AzH}^3$. Si on laisse la température s'élever à 0° , ce corps disparaît et le liquide se sépare en deux couches : l'inférieure est principalement formée d'eau ; la supérieure, incolore, est douée d'une odeur repoussante, perd sans cesse de l'ammoniaque à l'air et ne fournit pas à l'analyse de chiffres constants. Abandonné longtemps à l'air ou mieux dans l'acide carbonique, ce liquide se prend en cristaux tabulaires, incolores, fusibles à 74° , solubles dans l'éther et dans l'alcool, insolubles dans l'eau, et ayant pour formule, $\text{C}^{15}\text{H}^{29}\text{Az}^3$.

Si l'on chauffe en tubes scellés à 200° le produit brut de la réaction de l'ammoniaque sur l'aldéhyde propionique, on obtient un liquide brun qui fournit à la distillation fractionnée : à $120-140^\circ$ un liquide de formule $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}$; à $193-196^\circ$ une base douée d'une odeur pyridique et dont le chloroplatinate a pour composition : $(\text{C}^9\text{H}^{13}\text{Az}.\text{HCl})^2\text{PtCl}^4 + \text{H}^2\text{O}$.

AP. F.

Sur l'acide γ -oxybutyrique; par M. J. FRÜHLING (2).

Bromhydrine triméthylénique. — Un mélange de glycol triméthylénique avec $\frac{1}{7}$ de son poids d'acide bromhydrique aqueux

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 3, p. 693.

(2) *Monatshefte für Chemie*, t. 3, p. 696.

est saturé à froid de gaz bromhydrique et chauffé pendant 4-1 heures en tubes scellés au bain-marie. L'addition d'eau au mélange en sépare un liquide huileux, bouillant à 98-112° sous 185 mm, ayant pour densité 1,5374 à 20°, et qui constitue la bromhydrine triméthylénique.

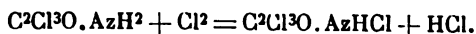
Cyanhydrine triméthylénique. — On l'obtient en chauffant au réfrigérant ascendant la bromhydrine avec une solution alcoolique de cyanure de potassium : c'est un liquide d'un jaune clair, non distillable.

Acide γ-oxybutyrique. — Il se produit par la saponification de la cyanhydrine précédente au moyen de la potasse ou de l'acide chlorhydrique. Soumis à la distillation, il perd de l'eau et se transforme en une lactone, liquide incolore, soluble dans l'eau, bouillant à 202-203°, et ayant pour densité, 1,1302 à 20°. Abandonnée quelque temps à elle-même en présence d'eau, la lactone se convertit de nouveau en acide; chauffée avec un lait de chaux, elle fournit du γ-oxybutyrate de calcium, sel déliquescents mais cristallisable. Le γ-oxybutyrate de potassium est aussi cristallisable.

AD. F.

Action du chlore sur les amides; par M. A. STEINER (1).

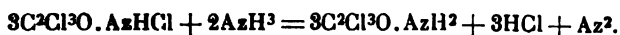
En ajoutant de la *trichloracétamide* à de l'eau de chlore et resaturant cette eau jusqu'à ce qu'elle ne soit plus décolorée, on obtient des aiguilles qui, après cristallisation dans l'eau chaude, fondent à 121° et répondent à la formule $C^2Cl^3O.AzH.Cl$. Ce corps, distillable dans un courant de vapeur d'eau, est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, et se sublime à 100°. Il a déjà été obtenu par M. Cloëz, qui le nomme *acide chloracétamique*; l'auteur préfère lui donner le nom de *chloramide trichloracétique*; il explique sa formation par la réaction :



Ce corps se dissout dans l'ammoniaque, et, si on chauffe la solution on observe le dégagement d'un gaz dont l'odeur rappelle l'acide hypochloreux; il se dépose en même temps des lamelles fusibles à 138°, qui répondent à la formule de la trichloracétamide et non à celle du sel d'ammonium de l'acide chloracétamique,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1606.

comme l'avait cru M. Cloëz. Cette décomposition est expliquée par la réaction :



La chloramide trichloracétique n'est pas altérée à l'ébullition par la potasse alcoolique. En neutralisant exactement l'une par l'autre des solutions alcooliques des deux corps, et en évaporant la liqueur ou la traitant par l'éther, on obtient le sel de potassium de la chloramide trichloracétique bien cristallisé.

L'auteur a aussi fait agir le perchlorure de phosphore sur la chloramide trichloracétique; il se dégage de l'acide chlorhydrique et du chlore, et on obtient un liquide qui passe à la distillation de 120 à 165°. On n'a pu, comme Wallach, obtenir un corps solide, fusible à 78-81° et bouillant à 259°.

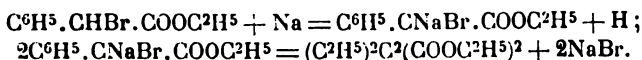
Dans ses recherches sur l'action du chlore sur les autres amides, l'auteur a obtenu les mêmes résultats que M. Hofmann (t. 38, p. 193). L'amide trichlorolactique n'est pas attaquée par le chlore humide, et l'oxamide fournit de l'acide oxalique et de l'ammoniaque.

A. FB.

Sur les acides diphenylfumarique et diphenylmaléique;

par M. L. RUGHEIMER (1).

L'acide diphenylfumarique, ou stilbène-dicarbonique, a déjà été obtenu par C.-L. Reimer, par différents procédés (t. 35, p. 451 et t. 37, p. 156). L'auteur a obtenu le même corps en faisant agir le sodium sur le phénylbromacétate d'éthyle étendu de 3 fois son volume d'éther anhydre. La réaction se fait à froid avec dégagement de gaz. Le produit, débarrassé de bromure de sodium, de sodium en excès et d'éther, est saponifié au bain-marie par de la potasse très concentrée. Il se forme un sel de potassium soluble dans l'eau, qu'on décolore par le noir animal, et dont l'acide chlorhydrique sépare une huile se prenant rapidement en une masse purifiable par cristallisation dans l'alcool. On a ainsi des aiguilles jaunes, fusibles à 156°, présentant toutes les propriétés de l'*anhydride stilbène-dicarbonique* ($\text{C}^6\text{H}^5\text{)}^2\text{C}^2(\text{CO})^2\text{O}$, de Reimer; l'éther de l'acide correspondant s'est formé par l'action du sodium suivant les équations :



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1625.

Outre cet anhydride de Reimer, il reste dans les eaux-mères alcooliques une petite quantité d'un corps qu'on peut en précipiter par l'eau et qui, purifié par un épuisement à la benzine et par cristallisation dans l'acide acétique, se présente à l'état de cristaux compacts et incolores, répondant à la formule d'un *acide diphénylfumarique*, $(C^6H^5)_2.C^2.(COOH)^2$.

Ce corps fond vers 260° , et se comporte sous l'influence de la chaleur comme l'acide fumarique, il perd de l'eau et, par une transposition moléculaire, se transforme dans l'anhydride stilbène-dicarbonique de Reimer. L'auteur pense donc que le nom d'*acide diphénylmaléique* serait mieux choisi pour le corps obtenu par Reimer que celui d'acide diphénylfumarique, qu'il réserve pour l'acide qui vient d'être décrit. L'acide de Reimer partage en effet, avec l'acide maléique et ses dérivés, la propriété d'être séparé de ses sels à l'état d'anhydride.

L'auteur se propose, lorsqu'il disposera de matériaux plus considérables, de chercher à transformer l'acide diphénylmaléique en acide diphénylfumarique, et de voir, si des deux acides diphénylsucciniques obtenus par Reimer, par la réduction de l'acide diphénylmaléique, l'un ne serait pas le produit de l'addition directe d'hydrogène à l'acide diphénylmaléique, et l'autre le produit de cette addition, après une transformation moléculaire préalable de l'acide diphénylmaléique en acide diphénylfumarique.

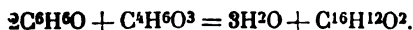
A. FB.

Produits de condensation formés par les phénols et l'acide acétique; préparation des éthers acides des phénols; par M. F. RASINSKI (1).

Phénacétéine $C^{10}H^{12}O^2$. — On chauffe pendant 20-30 minutes au réfrigérant ascendant un mélange de 10 grammes de phénol, 20 grammes d'anhydride acétique et 20 grammes de chlorure de zinc; la masse refroidie est lavée par décantation avec une grande quantité d'eau, puis mise à digérer au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique à 5 %. On filtre au bout de 24 heures, et on neutralise par l'ammoniaque : il se sépare une matière colorante rouge, amorphe, très soluble dans l'alcool, l'éther, les alcalis, l'acide acétique cristallisable, moins soluble dans le chloroforme

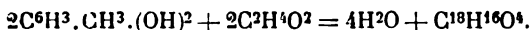
(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 26, p. 53.

et le sulfure de carbone, insoluble dans l'eau et dans la benzine. Ce corps a pris naissance suivant l'équation :



Chauffée avec de l'anhydride acétique, la phénacétéine donne un dérivé cristallisé soluble en vert dans l'alcool et dans l'acide acétique.

Orçacétéine $C^{16}H^{16}O^4$. — On chauffe un mélange de 10 grammes d'orcine, 15 grammes d'acide acétique cristallisable et 20 grammes de chlorure de zinc : vers 190-195°, il se dégage de l'eau et la masse se colore en rouge foncé ; on verse alors dans l'eau et il se dépose des flocons amorphes jaunes, qu'on dissout dans l'alcool faible. La solution alcoolique laisse déposer au bout de 2 à 3 jours des cristaux prismatiques jaunes, peu abondants, qui, d'après leur composition $C^{27}H^{24}O^5$, constituent un homologue de l'acétylfluorescéine. Les eaux-mères sont alors additionnées de 2 à 3 volumes d'éther : il se sépare une matière résineuse qu'on élimine par le filtre, puis on évapore au bain-marie. On obtient ainsi une matière verte, à éclat métallique, qu'on purifie par lavage à l'ammoniaque, dissolution dans la potasse, précipitation par l'acide chlorhydrique et lavage à l'eau. Ce corps a pour formule $C^{18}H^{16}O^4$; c'est l'orçacétéine formée d'après l'équation :



L'orçacétéine pure est une poudre amorphe jaune, très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique cristallisable, peu soluble dans le chloroforme, le sulfure de carbone, l'ammoniaque, insoluble dans la benzine et dans l'eau, soluble en jaune dans les alcalis. Chauffée pendant une heure au réfrigérant ascendant avec 4 fois son poids d'anhydride acétique, l'orçacétéine donne une solution qui passe successivement du rouge au bleu, puis au vert, et d'où l'on n'a rien pu extraire de cristallisé.

Orçacétophénone $C^9H^{10}O^3$. — On dissout 9 grammes d'orcine dans 13,5 grammes d'acide acétique cristallisable, puis on ajoute peu à peu 18 grammes d'oxychlorure de phosphore et on maintient le tout à 100-110° pendant 15 minutes. On laisse refroidir et on verse dans l'eau : il se dépose un liquide huileux rouge, soluble dans les alcalis ; l'addition d'acide chlorhydrique à la solution alcaline précipite l'orçacétophénone en aiguilles fusibles à 146°, très solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique cristallisable, peu solubles dans l'eau, la benzine, le sulfure de carbone.

Lorsqu'on fait bouillir l'orcine avec un excès d'anhydride acétique, on obtient un liquide huileux, bouillant de 280-284° sous la pression de 704^{mm}, et qui constitue un dérivé diacétylé $C^{11}H^{12}O^4$.

Benzoylphénol $C^{13}H^{10}O^2$. — On fond 10 grammes de phénol avec 11 grammes d'acide benzoïque, on ajoute une petite quantité d'oxychlorure de phosphore, et on maintient quelque temps à 106-120° : il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se dépose par le refroidissement une masse cristalline fusible à 69°.

Succinylphénol $\begin{matrix} CH^3-COOC^6H^5 \\ CH^3-COOC^6H^5 \end{matrix}$ — Cristaux fusibles à 119°,

obtenus comme le corps précédent par l'action du phénol sur l'acide succinique en présence d'oxychlorure de phosphore.

Dibenzoylrésorcine $C^{20}H^{14}O^4$. — On fond 11 grammes d'acide benzoïque avec 5 grammes de résorcine, puis on ajoute peu à peu 13 grammes d'oxychlorure de phosphore et on maintient le tout à 120-125° pendant quelque temps; la masse refroidie est ensuite lavée à la potasse faible, puis dissoute dans l'alcool : il se dépose au bout de 24 heures des cristaux rougeâtres qui sont un mélange de deux corps; l'un, incolore et soluble dans l'éther, est la dibenzoylrésorcine, fusible à 117°; l'autre, insoluble dans l'éther, se présente en aiguilles rouges, et donne avec le brome un produit de substitution, cristallisé et soluble dans la potasse alcoolique en fournissant une coloration semblable à celle de l'éosine.

Dibenzoylorcine. $\begin{matrix} C^6H^5.CO \\ C^6H^5.CO \end{matrix} > C^6H^3.CH^3$. — Cristaux fusibles à 88°, obtenus en faisant cristalliser dans l'alcool chaud le produit de la réaction de 1,7 gr. d'orcine sur 3,3 gr. d'acide benzoïque en présence de 2 grammes d'oxychlorure de phosphore. AD. F.

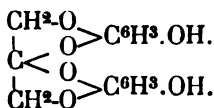
Résocyanine; action de l'acétylacétate d'éthyle sur les phénols en présence de déshydratants; par M. M. WITTENBERG (1).

Résocyanine. — La résocyanine (voy. t. 37, p. 325) fournit par fusion avec la potasse caustique de l'acide carbonique et de la résorcine. Outre les procédés de préparation précédemment indiqués, ce corps prend encore naissance par l'action de l'acétylacétate d'éthyle sur la résorcine, en présence de déshydratants, tels que le chlorure de zinc, l'acide sulfurique, l'oxychlorure de phosphore, etc.

Allylène-digalléine $C^{15}H^{12}O^6$. — On chauffe doucement au bain-

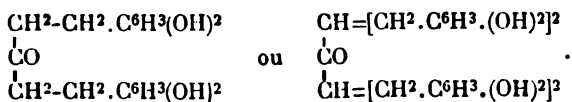
(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 26, p. 66.

marie 3 parties de pyrogallol avec 2 parties d'acétylacétate d'éthyle en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique; il se fait une vive réaction; le produit entre en ébullition, puis se prend en masse. On lave à l'eau froide et on fait cristalliser dans l'alcool à 50 % : on obtient ainsi des aiguilles incolores, orthorhombiques, fusibles à 235° (non corr.), insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans la benzine et dans l'éther, assez solubles dans l'alcool chaud. Le corps ainsi obtenu donne, avec le chlorure ferrique, une coloration verte; avec le sous-acétate de plomb, un précipité gélatineux jaune citron; avec l'eau de baryte, un précipité rouge brique, soluble à chaud. Il se dissout dans les alcalis, mais les solutions ainsi formées brunissent rapidement au contact de l'air. Chauffée avec le double de son poids d'anhydride acétique, l'allylène-digalléine fournit un dérivé cristallisé $C^{15}H^{10}O^6(C^2H^3O)^2$, fusible à 176°, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool chaud. Sa constitution est probablement



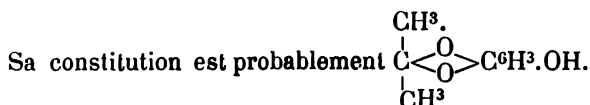
Orcine et acétylacétate d'éthyle. — On chauffe au bain-marie 3 parties d'orcine et 2 parties d'acétylacétate d'éthyle avec quelques gouttes d'acide sulfurique; la réaction une fois calmée, le tout se prend en masse; on lave à l'eau froide, puis on fait recristalliser dans l'eau chaude ou dans l'alcool à 50 %. On obtient finalement des aiguilles fusibles à 249°, insolubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'alcool chaud. Ce corps se dissout en jaune dans les alcalis; il ne donne pas de coloration par le chlorure ferrique et n'est pas précipité par les solutions métalliques. L'analyse ne permet pas de décider entre les deux formules $C^{17}H^{16}O^5$ ou $C^{31}H^{30}O^9$.

Sous l'action de l'anhydride acétique, le corps précédent donne un dérivé cristallisé fusible vers 200°, et ayant pour formule $C^{17}H^{15}O^5.C^2H^3O$ ou $C^{31}H^{28}O^9.(C^2H^3O)^2$. Traité par le brome en solution alcoolique, il donne un précipité cristallin, blanc, non homogène, ayant sensiblement pour composition $C^{31}H^{24}Br^6O^9$. Suivant que l'on admet pour le produit de l'orcine sur l'acétylacétate d'éthyle l'une ou l'autre des deux formules précédentes, on lui attribuera pour constitution



Acétone et pyrogallol. — Un mélange de 2 parties de pyrogallol et de 1 p. d'acétone pure est additionné de quelques gouttes d'oxy-chlorure de phosphore : le tout entre en ébullition, puis se prend en masse. On lave à l'eau froide et on fait recristalliser dans l'alcool à 15 %. Le corps ainsi obtenu se charbonne sans fondre vers 250°; il a pour formule $C^9H^{10}O^3$; l'auteur lui donne le nom de *gallacétonine*. La gallacétonine est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau froide; elle fournit avec le chlorure ferrique une coloration pourpre, et avec le sous-acétate de plomb un précipité d'abord verdâtre, puis rouge brique. Elle réduit à froid le nitrate d'argent; elle donne avec les alcalis des solutions qui noircissent rapidement au contact de l'air.

Sous l'action de l'anhydride acétique, elle fournit un dérivé cristallisé ayant pour composition $C^6H^9O^3.C^2H^3O$.



AD. F.

Action de la soude fondante sur l'orcine et l'acide gallique;
par MM. L. BARTH et J. SCHREDER (1).

Orcine. — On fond l'orcine avec 6 fois son poids de soude caustique dans une capsule d'argent : à un certain moment la masse, déjà brune, se boursoufle beaucoup en devenant pâteuse; on laisse alors refroidir, on verse dans l'acide sulfurique dilué, on filtre, et on épuise par l'éther. Celui-ci abandonne par évaporation des cristaux qu'on traite par un peu d'eau froide : une partie se dissout et le reste demeure insoluble.

La portion insoluble dans l'eau froide est dissoute dans l'eau bouillante avec addition de noir animal : il se dépose par le refroidissement, d'abord des aiguilles, puis de petits prismes. Le corps cristallisé en aiguilles est blanc, presque insoluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et dans l'éther : il se colore en brun vers 260° sans fondre. Sa formule est $C^{13}H^{12}O^4$. On doit peut-être l'envisager comme du tétraoxydiphénylméthane. Le rendement est de 0,5 % du poids de l'orcine.

Les prismes sont plus solubles que les aiguilles et restent dans

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 3, p. 645.

les eaux-mères : ils sont formés de phloroglucine. (1,2 % de l'orcine).

La portion soluble dans l'eau froide est précipitée par l'acétate de plomb : on isole ainsi de la pyrocatechine (1-1,5 % de l'orcine).

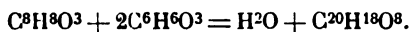
On traite ensuite par l'acétate de plomb ammoniacal, qui précipite un mélange de phloroglucine (0,2-0,4 % de l'orcine) et de résorcine (15-16 % de l'orcine.)

Acide gallique. — La fusion de l'acide gallique avec 10 fois son poids de soude caustique a fourni 3-4 % de pyrogallol, souillé d'une trace d'hexaoxydiphényle, et environ 0,6-0,8 % de phloroglucine.

AD. F.

Combinaisons de la vanilline avec le pyrogallol et la phloroglucine; par M. C. ETTL (1).

Pyrogallol-vanilléine. — On dissout dans 20 centimètres cubes d'alcool à 96 % 1 gramme de vanilline (1 mol.) et 1^{gr},67 de pyrogallol (2 mol.), puis on ajoute 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré : il se fait une coloration rouge de vin. Après une demi-heure, on ajoute de l'eau tant qu'il se fait un trouble, puis on abandonne au repos : au bout de 24 heures, il s'est fait un dépôt de cristaux d'un bleu clair, qu'on lave avec un mélange à parties égales d'alcool à 60 % et d'acide chlorhydrique concentré. Purifiée par dissolution dans l'alcool absolu et précipitation par l'eau, la pyrogallol-vanilléine est en cristaux incolores, inodores, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, assez solubles dans l'alcool fort, ayant pour formule $C^{20}H^{18}O^8$. Au contact de l'acide chlorhydrique, ce corps se colore en violet. L'équation qui lui a donné naissance est la suivante :



Abandonnée longtemps dans le vide sec, ou maintenue quelques instants à 100-110°, la pyrogallol-vanilléine perd $\frac{1}{2}H^2O$ en doublant sa molécule, et se convertit en un corps ayant pour formule $C^{40}H^{34}O^{15}$.

Phloroglucine-vanilléine. — On opère comme pour le corps précédent, en substituant la phloroglucine au pyrogallol. La phloroglucine-vanilléine $C^{20}H^{18}O^8$, est en cristaux d'un blanc jaunâtre, inodores, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, assez solubles dans l'alcool fort. L'acide chlorhydrique la

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 3, p. 637.

colore en rouge. Comme la pyrogallol-vanilléine, elle perd à 100-110° une demi-molécule d'eau en donnant un corps de formule $C^{40}H^{34}O^{18}$.

AD. F.

Sur la di-isobutylhydroquinone et sur quelques-uns de ses dérivés; par M. S. SCHUBERT (1).

Di-isobutylhydroquinone. — On chauffe pendant 4-5 heures à 150° en tubes scellés, un mélange d'hydroquinone, d'isobutylsulfate de potassium et de potasse; on acidule ensuite par l'acide sulfurique et on distille dans un courant de vapeur d'eau. Le liquide distillé laisse déposer des lamelles incolores, à éclat gras, insolubles dans l'eau, assez solubles dans la benzine et l'éther de pétrole, très solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique chaud, ayant pour formule $C^8H^{14}(OC^4H^9)^2$. Ce corps fond facilement et bout vers 262°.

Dichloro-di-isobutylhydroquinone. — Une solution étendue du corps précédent dans l'acide acétique cristallisable est soumise à froid à l'action d'un courant lent de chlore jusqu'à ce qu'elle ait pris une coloration jaune et l'odeur persistante du chlore; on abandonne ensuite le tout dans le vide sur la chaux vive: il se dépose bientôt des cristaux orthorhombiques, insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique chaud, et ayant pour composition $C^8H^{12}Cl^2(OC^4H^9)^2$.

Tétrachloro-di-isobutylhydroquinone. — Lorsqu'on prolonge pendant assez longtemps l'action du chlore sur une solution acétique de di-isobutylhydroquinone, celle-ci se prend en une masse de cristaux incolores, à éclat soyeux, ayant pour formule $C^8Cl^4(OC^4H^9)^2$.

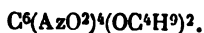
Dibromo-di-isobutylhydroquinone. — Une solution acétique de di-isobutylhydroquinone est additionnée de brome en solution acétique, tant que celui-ci est absorbé; en abandonnant alors le tout dans le vide sur de la chaux vive, on voit se déposer des cristaux qui constituent un mélange de bromanile et de dibromo-di-isobutylhydroquinone. Ce dernier corps est soluble dans l'éther de pétrole, ce qui permet de l'isoler.

Dérivés nitrés. — Lorsqu'on traite à froid par l'acide nitrique ordinaire une solution acétique de di-isobutylhydroquinone, celle-ci laisse déposer des flocons jaunes, qu'on peut faire cristalliser

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 3, p. 680.

dans l'alcool absolu et qui, d'après l'analyse, paraissent être un mélange de dinitro- et de trinitro-di-isobutylhydroquinone.

Une solution acétique de ces cristaux étant additionnée de son volume d'un mélange d'acide nitrique et sulfurique concentrés, laisse déposer par addition d'eau, des flocons jaunes qui, après cristallisation dans l'alcool à 90 %, ont pour formule :



Ce corps se présente en cristaux de couleur isabelle, très solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique chaud, peu solubles dans l'eau, qui se colorent lentement en rouge au contact de l'air.

AD. F.

Sur les principes cristallisés de la coralline;
par M. C. ZULKOWSKY (1).

Lorsqu'on traite par le brome une solution acétique d'aurine, il se dépose successivement deux corps cristallisés : celui qui se dépose le premier est couleur de bronze et paraît avoir pour formule $C^{19}H^{10}Br^4O^3, 2HBr$; l'eau et l'alcool chaud lui font perdre de l'acide bromhydrique et le transforment en un corps ayant pour composition $C^{19}H^{10}Br^4O^3, HBr, H^2O$; il fournit par la potasse alcoolique un sel cristallisé, soluble dans l'eau, qu'il colore en violet. Les eaux-mères d'où s'est séparé ce corps laissent déposer ensuite des cristaux blancs, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, ayant pour formule $C^{21}H^{14}Br^6O^6$.

La méthylaurine, traitée à froid et en solution acétique par le brome, fournit des cristaux insolubles dans l'eau, paraissant avoir la composition $C^{20}H^{12}Br^4O^3, HBr, H^2O$. Ce corps fournit par la potasse alcoolique un sel cristallisé, à éclat métallique.

Fondue avec 5 fois son poids de potasse caustique, la méthylaurine donne de l'acide paroxybenzoïque. Chauffée à 240-250° en tubes scellés, avec de l'eau, elle fournit de la dioxybenzophénone.

Lorsqu'on fond avec de la potasse la coralline-phtaléine, on obtient de l'acide paroxybenzoïque, souillé de produits résineux. L'action de l'eau à 250° sur la coralline-phtaléine ne fournit que des résines.

Le corps, décrit précédemment (t. 30, p. 391) par l'auteur sous le nom d'aurine oxydée, et obtenu en traitant la coralline par le

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 3, p. 465.

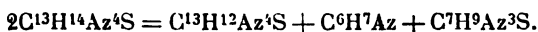
manganate de potassium et précipitant ensuite par l'acide sulfurique, n'est autre que du sulfate d'aurine impur; ce corps est d'ailleurs instable et perd son acide sulfurique par des lavages à l'eau chaude.

AD. F.

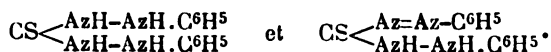
Sur les sulfo-urées de la phénylhydrazine; par MM. Em. FISCHER et Em. BESTHORN (1).

La sulfo-urée de la phénylhydrazine $C^{13}H^{14}Az^4S$ est transformée par la potasse alcoolique bouillante en une matière colorante dont l'analyse a conduit à la formule empirique $C^{13}H^{12}Az^4S$ (t. 27, p. 227). Cette formule, que M. Fischer n'avait donnée qu'avec réserve, se trouve aujourd'hui confirmée par les auteurs qui désignent ce corps sous le nom de *diphénylsulfocarbazone*. Sa formation résulte de la transformation du groupement hydrazinique en groupe azoïque. Ses principales propriétés ont déjà été indiquées. Ce corps offre les caractères d'un acide. Ses sels alcalins et alcalino-terreux sont solubles et d'un rouge foncé. La solution alcaline de la sulfocarbazone est décolorée par la poudre de zinc; elle se colore de nouveau en violet à l'air et fournit alors, lorsqu'on la neutralise, des flocons rouges qui constituent la laque de zinc $(C^{13}H^{12}Az^4S)_2ZnO$ ou $(C^{13}H^{14}Az^4S)_2Zn + H^2O$. Le chloroforme dissout cette laque avec une belle couleur violette; l'addition d'alcool la sépare de nouveau en cristaux prismatiques déliés. Le sel de plomb est un précipité rouge brun soluble dans la potasse chaude. Le sel d'argent est un précipité violet-brun, ainsi que le sel mercurieux; le sel mercurique est rouge-brun, soluble dans le chloroforme.

Dans la production de la diphénylsulfocarbazone par la diphénylsulfocarbazide, une molécule de cette dernière perd H^2 par oxydation, tandis qu'une seconde molécule fixe H^2 et se dédouble en aniline et un composé $C^7H^9Az^3S$, la phénylsulfosemicarbazide, décrite plus bas. Cette double réaction s'exprime par l'équation :



La sulfocarbazide et la sulfocarbazone se représentent par les formules :



(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 212, p. 317 à 333.

Lorsqu'on ajoute du peroxyde de manganèse à la solution chaude de la sulfocarbazonne dans la potasse alcoolique, la coloration rouge foncé devient rouge clair et par le refroidissement on obtient de petites aiguilles rouges. Le précipité manganique retient une partie de ce corps, qu'on lui enlève aisément par l'alcool bouillant. Ce corps, la *diphénylsulfocarbodiazone*, a pour composition $CS < \begin{matrix} Az = Az - C^6H^5 \\ Az = Az - C^6H^5 \end{matrix}$ et résulte de l'oxydation du second groupe hydrazinique. Cette sulfocarbodiazone est dépourvue de caractère acide. Elle est insoluble dans les alcalis, peu soluble dans l'éther et la benzine, soluble dans le chloroforme et dans l'alcool bouillant. Chauffée, elle déflagre sans fondre. Elle régénère la sulfocarbazide par l'addition ménagée de poudre de zinc à sa solution dans la soude alcoolique.

Phénylsulfosemicarbazide $C^7H^9Az^3S$ ou $CS < \begin{matrix} AzH - AzH.C^6H^5 \\ AzH^2 \end{matrix}$.

— Lorsqu'on verse dans l'acide acétique la solution alcaline de disulfocarbazonne décolorée à froid par la poudre de zinc, on obtient un précipité cristallin de sulfocarbazide résultant de la transformation intégrale de la sulfocarbazonne par fraction de H^2 . Mais si l'on opère à chaud, la solution décolorée ne se colore plus à l'air et la solution ne renferme que de l'aniline et la semicarbazide signalée plus haut. Si l'on a opéré en solution alcoolique, cette dernière cristallise par le refroidissement de la liqueur filtrée. Une nouvelle cristallisation dans l'alcool l'abandonne en petits prismes incolores fusibles à 200-201° (type clinorhombique, faces p , $b^{1/2}$, h^1 , $a^{1/2}$, $b^{1/4}$, Rapport des axes = 2,6028 : 1 : 1,4714. Inclinaison de 83°49'. — Haushofer).

On obtient encore facilement la sulfosemicarbazide en traitant la phénylhydrazine par l'acide sulfocyanique ou plutôt le chlorhydrate de phénylhydrazine par le sulfocyanate d'ammonium. On fait bouillir pendant douze heures parties égales de ces deux sels avec de l'alcool absolu. La masse cristalline obtenue par le refroidissement est lavée à l'eau pour lui enlever le sel ammoniac et l'on fait cristalliser la semicarbazide dans l'alcool bouillant.

Les acides étendus sont sans action sur la semicarbazide. La potasse concentrée la dissout à chaud et fournit par le refroidissement un sel potassique décomposable par l'eau.

Si l'on chauffe la semicarbazide à 120-130° avec HCl concentré en tubes scellés, on la dédouble en ammoniaque et une nouvelle

base, la *phénylsulfocarbazine* $C^7H^6Az^2S$. Le chlorhydrate de cette base cristallise par le refroidissement en faisceaux d'aiguilles jaunâtres. La base libre cristallise dans l'eau bouillante en lamelles argentées, fusibles à 125° , distillable par petites portions, très peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Le *chlorhydrate* $C^7H^6Az^2S.HCl$ est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'acide chlorhydrique, soluble dans l'alcool, fusible à 240° . Le *chloroplatinate* $(C^7H^6Az^2S)^2H^2PtCl^6$ cristallise dans l'eau bouillante en prismes obtus jaunes. Le *sulfate* est en faisceaux d'aiguilles. Le *chromate*, cristallisable en petites aiguilles rouges, et le *picrate*, en aiguilles jaunes, sont peu solubles.

L'addition d'azotate d'argent ammoniacal à la solution aqueuse de la base en précipite la combinaison *argentique* en flocons blancs $C^7H^5AgAz^2S$. Pas de combinaisons alcalines.

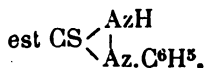
La phénylsulfocarbazine est une combinaison hydrazinique très stable. Elle résiste à la plupart des agents de réduction et d'oxydation. Néanmoins le permanganate et les hypochlorites la détruisent.

On peut substituer dans la phénylsulfocarbazine un atome d'hydrogène par un groupe acétyle, méthyle, etc. La *combinaison acétylée* $C^7H^5Az^2S.C^2H^3O$ s'obtient par l'ébullition de la base avec l'anhydride acétique et cristallise par le refroidissement. L'alcool bouillant l'abandonne en tables incolores, qui fondent à $186-187^\circ$. La combinaison *benzoïque* est en cristaux incolores fusibles à 186° .

La *méthylphénylsulfocarbazine* $C^7H^5Az^2S.CH^3$ cristallise dans l'eau bouillante en tables obliques incolores, fusibles à 123° , peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Elle est volatile sans décomposition et on a pu prendre sa densité de vapeur, qui correspond à la formule ci-dessus. Elle n'est pas attaquée à l'ébullition par l'acide azoteux. L'*iodhydrate* s'obtient en chauffant à 100° la sulfocarbazine avec l'iodure de méthyle.

Bromophénylsulfocarbazine $C^7H^5BrAz^2S$.— Précipité cristallin, fusible à 210° , qui se dépose lorsqu'on ajoute du brome à la solution chloroformique de la sulfocarbazine.

La formule la plus probable de la phénylsulfocarbazine



Sur les acides hydrazine-benzoïques ; par M. Em. FISCHER (1).

L'anhydride orthohydrazine-benzoïque (t. 35, p. 137) cristallise par le refroidissement lent de sa solution alcoolique en lames hexagonales brillantes, du type clinorhombique. Rapport des axes = 1,072 : 1 : 0,664. Incl. = 75°18'. Il s'agglutine à 220° et fond en se décomposant à 242°. Il se dissout dans les alcalis et décompose les carbonates. Le sel sodique $C^7H^5Az^2ONa$ se sépare en lamelles argentées, anhydres à 100°, lorsqu'on ajoute de l'alcool à sa solution aqueuse.

Le chlorhydrate $C^7H^5Az^2O.HCl$ a déjà été décrit.

L'anhydride orthohydrazine-benzoïque se combine aussi à des sels métalliques. La combinaison $C^7H^5Az^2O.HgCl^2$ cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles groupées en faisceaux. On l'obtient en ajoutant $HgCl^2$ à une solution aqueuse de l'anhydride. On obtient de même une combinaison cristallisée avec AzO^3Ag .

Ce qui tend à confirmer la formule $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CO- \\ \diagup \\ AzH-AzH \end{smallmatrix} c$ est l'existence d'un dérivé diacétylé de l'anhydride hydrazine-benzoïque, dérivé qu'on obtient en faisant bouillir cet anhydride avec cinq fois son poids d'anhydride acétique. Le dérivé diacétylé $C^7H^4Az^2O.(C^2H^3O)^2$ cristallise dans l'alcool en fines aiguilles blanches, fusibles à 112°.

On prépare l'acide parahydrazine-benzoïque comme l'acide ortho en partant de l'acide paramido-benzoïque. Cet acide est soluble dans l'eau bouillante et cristallise par un refroidissement brusque en fines aiguilles ; par un refroidissement lent, en lames incolores. Il fond à 220-225° et se décompose alors en CO^2 et phénylhydrazine. Son chlorhydrate $C^6H^4 \begin{smallmatrix} AzH-AzH^2 \\ \diagup \\ COOH \end{smallmatrix} .HCl$ cristallise en aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau froide. ED. W.

Sur l'orthocrésylhydrazine ; par M. Magnus BESLER (2).

On la prépare, comme la phénylhydrazine, à l'aide de l'orthotoluidine. Pure, elle cristallise en tables obliques incolores, fusibles à 56°. Elle s'oxyde peu à peu à l'air en brunissant. Elle est so-

(1) Liebig's Annalen der Chemie, t. 212, p. 333 à 338.

(2) Liebig's Annalen der Chemie, t. 212, p. 338.

luble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme; peu soluble dans la ligroïne. Son *chlorhydrate* $C^7H^{10}Az^2.HCl + H^2O$, peu soluble dans HCl concentré, cristallise en aiguilles soyeuses, qui perdent leur eau à 100° .

L'*azotate* $C^7H^{10}Az^2.HAzO^3$ est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. L'éther le sépare de sa solution alcoolique en lamelles anhydres.

ED. W.

Sur quelques dérivés de l'orthoanisidine; par M. F. HEROLD (1).

Chloroplatinate d'orthoanisidine, $2C^6H^4.OCH^3.AzH^2.HCl + PtCl^4$. — Composé très instable, qui prend une teinte foncée lorsqu'on le laisse en contact avec un excès de chlorure de platine; il abandonne alors à l'alcool un corps qui se dissout avec une coloration violette.

Acétylanisidine, $C^6H^4.OCH^3.AzH.CH^3Cl$. — Ce corps se prépare en chauffant pendant 3 heures de l'orthoanisidine avec de l'acide acétique cristallisable. Il fond à 84° .

Monochloranisidine, $C^6H^3Cl.OCH^3.AzH^2$. — Dans la préparation de l'anisidine par la réduction de l'orthonitranisol au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, le résidu noir peu volatil de la distillation du produit brut contient de la monochloranisidine qu'on peut en extraire par distillation et cristallisation dans l'alcool. Ce corps fond à 52° et bout sans décomposition à 260° ; il cristallise en fines aiguilles ou en prismes solubles dans la ligroïne, l'alcool, l'éther et la benzine.

Sels de la monochlorortho-anisidine. Chlorhydrate. — Fines aiguilles incolores, verdissant à l'air, très peu solubles dans l'éther, plus solubles dans l'alcool, très solubles dans l'eau.

Chloroplatinate $2C^6H^3Cl(OCH^3)AzH^2.HCl + PtCl^4$. — Aiguilles jaunes très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther.

Picrate. — Aiguilles d'un jaune verdâtre, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles avec décomposition à 200° .

Acétylchlorortho-anisidine, $C^6H^3Cl(OCH^3).Az(CH^3CO)H$. — Ce corps, préparé au moyen de la chloranisidine et de l'anhydride

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1684. — *Voyez Archives des sciences physiques et naturelles*, t. 5, p. 476.

acétique, cristallise dans l'eau chaude en lamelles brillantes, fusibles à 150°, distillant à 326°.

En nitrant cette combinaison acétylée, on obtient les produits suivants :

La *mononitro-acétylchloranisidine* s'obtient en ajoutant avec précaution de l'acide azotique fumant à une solution acétique de la combinaison acétylée. Elle se présente à l'état d'aiguilles jaunes, fusibles à 185°, insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique cristallisable.

La *dinitro-acétylchloranisidine* s'obtient en introduisant la combinaison acétylée pulvérisée dans de l'acide azotique fumant. Le liquide rouge formé est versé dans l'eau. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool chaud, on obtient des aiguilles jaunes, fusibles à 165°. Si l'on prolonge l'action de l'acide azotique en chauffant au bain-marie, on obtient des aiguilles orangées, de *trinitrochloracétylanisidine*, fusibles à 98°, solubles dans l'alcool et l'acide acétique.

Sulfo-urée de la chlorortho-anisidine $\text{CS}(\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}.\text{OCH}_3)_2$.

— On obtient ce corps en chauffant au bain-marie, pendant cinq heures, la chloranisidine avec du sulfure de carbone et de l'alcool. Il se présente à l'état d'aiguilles brillantes, fusibles à 152°,5, très solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique cristallisable.

La chloranisidine et l'acide azoteux, en solution alcoolique, fournissent une huile bouillant à 190-193°, qui semble être un chloranisol.

A. FB.

Recherches sur les acides fluobenzoliques, fluorotoluïques et fluoanisiques; par MM. E. PATERNO et V. OLIVERI (1).

Acides fluobenzoliques $\text{C}^6\text{H}^4\text{F}.\text{COOH}$. — Le dérivé *para* s'obtient en partant du nitrotoluène solide; on transforme ce corps en acide nitrodracylique, fusible à 238-239°, qu'on réduit par l'étain et HCl; l'acide paramidobenzoïque formé est converti en dérivé diazoamidé en le dissolvant dans la plus petite quantité possible d'alcool absolu, et en additionnant le liquide d'alcool saturé d'acide azoteux, jusqu'à formation de précipité. Le dérivé diazoamidé est ensuite décomposé par un grand excès d'acide fluorhydrique concentré et chaud; par le refroidissement, la ma-

(1) *Gazzetta chimica italiana*, 1882, t. 12, p. 86.

luble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme; peu soluble dans la ligroïne. Son chlorhydrate $C^7H^{10}Az^2.HCl + H^2O$, peu soluble dans HCl concentré, cristallise en aiguilles soyeuses, qui perdent leur eau à 100° .

L'azotate $C^7H^{10}Az^2.HAzO^3$ est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. L'éther le sépare de sa solution alcoolique en lamelles anhydres.

ED. W.

Sur quelques dérivés de l'orthoanisidine; par M. F. HEROLD (1):

Chloroplatinate d'orthoanisidine, $2C^6H^4.OCH^3.AzH^2.HCl + PtCl^4$. — Composé très instable, qui prend une teinte foncée lorsqu'on le laisse en contact avec un excès de chlorure de platine; il abandonne alors à l'alcool un corps qui se dissout avec une coloration violette.

Acétylanisidine, $C^6H^4.OCH^3.AzH.CH^3Cl$. — Ce corps se prépare en chauffant pendant 3 heures de l'orthoanisidine avec de l'acide acétique cristallisable. Il fond à 84° .

Monochloranisidine, $C^6H^3Cl.OCH^3.AzH^2$. — Dans la préparation de l'anisidine par la réduction de l'orthonitranisol au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, le résidu noir peu volatil de la distillation du produit brut contient de la monochloranisidine qu'on peut en extraire par distillation et cristallisation dans l'alcool. Ce corps fond à 52° et bout sans décomposition à 260° ; il cristallise en fines aiguilles ou en prismes solubles dans la ligroïne, l'alcool, l'éther et la benzine.

Sels de la monochlorortho-anisidine. Chlorhydrate. — Fines aiguilles incolores, verdissant à l'air, très peu solubles dans l'éther, plus solubles dans l'alcool, très solubles dans l'eau.

Chloroplatinate $2C^6H^3Cl(OCH^3).AzH^2.HCl + PtCl^4$. — Aiguilles jaunes très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther.

Picrate. — Aiguilles d'un jaune verdâtre, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles avec décomposition à 200° .

Acétylchlorortho-anisidine, $C^6H^3Cl(OCH^3).Az(CH^3CO)H$. — Ce corps, préparé au moyen de la chloranisidine et de l'anhydride

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1684. — Voyez *Archives des sciences physiques et naturelles*, t. 5, p. 476.

zoïque ; le dérivé diazoamidé est décomposé ensuite par l'acide fluorhydrique. On isole le corps fluoré qui prend naissance en opérant comme pour l'acide fluotoluïque. L'acide fluoanisique cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 204°. L'action des acides chlorhydrique et bromhydrique sur l'acide diazoamidoanisique n'a pas donné de résultats favorables.

Il résulte de ces recherches que, contrairement aux déductions que l'on pourrait tirer du travail de MM. Schmitt et Gehren, les acides fluobenzoïques ont un point de fusion moins élevé que les acides chlorés correspondants, comme il était à prévoir en vertu du poids atomique moins élevé du fluor. Il serait intéressant de confirmer les indications de MM. Schmitt et Gehren sur la monofluobenzine, qui, d'après ces auteurs, est solide, fond à 40° et bout à 180-183°, tandis que les dérivés chlorés, bromés et iodés correspondants sont des liquides bouillant à 132°, 155° et 185°.

G. DE B.

Contribution à l'étude de l'acide α -dicrésylpropionique ;
par M. A. HAISS (1).

D'après Boettinger (t. 37, p. 18) l'acide α -dicrésylpropionique s'obtient en ajoutant de l'acide pyruvique refroidi à de l'acide sulfurique froid et en versant peu à peu du toluène dans le mélange.

L'addition d'alcool froid détermine la séparation de cristaux blancs solubles dans l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'acide acétique et l'alcool chaud. Cet acide fond à 151-152°, et se volatilise sans décomposition à une température plus élevée (suivent les propriétés cristallographiques). L'auteur a préparé les sels d'ammonium, de calcium, de baryum, de plomb, de cuivre et d'argent de cet acide.

L' α -dicrésylpropionate d'éthyle fond à 145°, et cristallise dans l'alcool en beaux prismes.

Dicrésyléthane $\text{CH}^3. \text{CH}(\text{C}^7\text{H}_7)^2$. — L'acide α -dicrésylpropionique distillé avec 4 fois son poids de chaux fournit une huile plus dense que l'eau, présentant la formule et les propriétés du dicrésyléthane de Fischer ; ce corps bout à 293-295° sous la pression de 723^{mm} et donne de la *dicrésylacétone*, fusible à 94°, lorsqu'on l'oxyde au moyen du dichromate de potassium et de l'acide sulfurique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1474.

jeure partie de l'acide fluobenzoïque se dépose ; on le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante ; le fluorhydrate de l'acide paramidobenzoïque reste en dissolution dans l'acide fluorhydrique.

L'acide *parafluobenzoïque* forme des lamelles nacrées, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine ; il fond à 180-181° et se volatilise sans décomposition ; il est identique à l'acide obtenu par MM. Schmitt et Gehren, qui le décrivent sous le nom d'acide *métafluobenzoïque*.

L'acide *métafluobenzoïque* se prépare en partant de l'acide *métamidobenzoïque*, fusible à 173-175° ; ce corps est transformé en dérivé diazoamidé et en corps fluoré en opérant comme pour le dérivé para. On obtient des lamelles ressemblant à l'acide benzoïque, qui fondent à 123-124°. On a préparé plusieurs sels de cet acide ainsi que son éther méthylique. Le *métafluobenzoate de méthyle* est un liquide incolore, doué d'une odeur agréable, qui bout à 192-194°.

L'acide *orthofluobenzoïque* se prépare en partant de l'acide anthranilique ; la transformation en corps fluoré s'effectue d'une manière différente de celle employée pour les deux autres isomères, car l'acide diazoamidoanthranilique est soluble dans l'alcool. On dissout l'acide anthranilique dans la plus petite quantité possible de nitrite d'éthyle, et on ajoute un excès d'éther absolu, saturé de vapeurs nitreuses ; il se sépare alors de petits cristaux d'acide diazoamidoanthranilique. Ce corps est décomposé lentement par l'acide fluorhydrique ; l'acide *orthofluobenzoïque* formé se sépare sous forme d'aiguilles presque incolores, fusibles à 117-118° ; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther et plus soluble dans l'eau bouillante que ses deux isomères, méta et para.

Acide fluotoluïque $C^6H^3FI(CH^3)(CO^2H)$. — Ce corps se prépare en partant de l'acide paramidotoluïque, fusible à 164-165°. Cet acide est transformé en dérivé diazoamidé, que l'on décompose par l'acide fluorhydrique ; sa solution ne cristallise pas par le refroidissement ; on la sature par le carbonate de sodium, on concentre et on ajoute de l'acide chlorhydrique ; on obtient ainsi un précipité floconneux, que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool dilué. On obtient finalement des écailles blanches, fusibles à 160-161°, qui constituent l'acide fluotoluïque.

Acide fluoanisique $C^6H^3FI(OCH^3)(CO^2H)$. — On le prépare avec l'acide amido-anisique, fusible à 180-181° ; ce corps est transformé en dérivé diazoamidé en opérant comme pour l'acide *orthofluoben-*

dans la liqueur filtrée et concentrée, détermine la précipitation d'une masse blanche, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool chaud, l'éther et le sulfure de carbone. Cet acide fond à 253-255°, n'est pas attaqué à chaud par l'acide azotique concentré et répond à la formule $C^{17}H^{14}O^6$. (Suit une description de ses sels neutres et de ses sels acides).

Cet acide, chauffé au bain d'huile, à 280°, se décompose en donnant de l'acide carbonique, et un corps qui se sublime en longues aiguilles solubles dans l'éther, l'alcool, l'acide acétique, le sulfure de carbone, fusibles à 275°, et présentant la composition de l'acide *diphényléthane-dicarbonique*, $C^{16}H^{14}O^4$.

L'acide tricarbonique, distillé avec 4 fois son poids de chaux sodée, donne de l'eau et une huile moins dense, présentant le point d'ébullition 286°, et toutes les propriétés du *diphényléthane*.

A. FB.

Sur les acides thymolactiques; par M. S. SCICHLONE (1).

On sait que les produits de substitution chlorés des acides gras se combinent directement aux phénols, avec élimination d'acide chlorhydrique; il se forme en même temps des acides où le reste phénolique occupe la place du chlore de l'acide gras.

L'auteur a étudié l'action de l'acide α -chloropropionique sur le thymol naturel et sur le thymol synthétique. On obtient ainsi deux acides thymo-lactiques: celui qui provient du thymol naturel fond à 48°; l'acide obtenu avec le thymol artificiel fond à 74°; ils cristallisent en aiguilles incolores. Leur formule est:



G. DE B.

Sur les acides benzyloxyphényl- α -propionique et benzyl-paraméthoxyphényl- α -propionique; par M. G. MAZZARA (2).

L'auteur a étudié l'action de l'acide α -chloropropionique sur le benzylphénol et le benzylparacrésylol.

L'auteur a préparé l'acide α -chloropropionique d'après la méthode de M. Buchanan (3), qu'il a légèrement modifiée en omet-

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 12, p. 48.

(2) *Gazzetta chimica italiana*, 1882, t. 12, p. 261.

(3) *Comptes rendus*, t. 67, p. 1157.

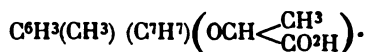
tant de rectifier le chlorure de lactyle ; en effet , cette opération donne lieu à des pertes notables de la matière, qui se décompose sous l'action de la chaleur.

Acide benzylphénol- α -propionique : $\text{C}^6\text{H}^4 < \begin{matrix} \text{CH}^2\text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{O.CH} < \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CO}^2\text{H} \end{matrix} \end{matrix}$. — On

chauffe 10 grammes du sel potassique du benzylphénol avec la quantité équivalente d' α -chloropropionate de sodium jusqu'à consistance pâteuse ; on dissout la masse dans l'eau et on traite la dissolution par HCl ; il se précipite une matière huileuse qui ne tarde pas à se solidifier. On la dissout dans du carbonate d'ammonium pour en séparer le phénol inattaqué, et on reprécipite la solution ammoniacale par HCl ; l'acide ainsi obtenu est purifié par cristallisation dans l'alcool dilué.

L'acide benzylphénol- α -propionique forme des paillettes brillantes, fusibles à 100-102°, très solubles dans l'éther et dans l'alcool. Le sel de *plomb* est peu soluble dans l'eau ; il fond vers 100° et se solidifie par le refroidissement en une masse amorphe. Le sel de *baryum* présente les mêmes propriétés ; il cristallise avec une molécule d'eau. Le sel d'*argent* est décomposé par l'eau bouillante ; la lumière n'a qu'une faible action sur ce corps.

Acide benzylparacrésylol- α -propionique :



On prépare ce corps comme le dérivé correspondant du benzylphénol. Il est difficile à purifier, car il est précipité de ses sels à l'état pâteux ; on l'obtient en petits cristaux parfaitement blancs, par cristallisation dans l'eau bouillante ; il fond à 115°.

Ses sels ont des propriétés semblables à celles des sels de l'acide dérivant du benzylphénol.

G. DE B.

Sur l'isobutylaniline ; par M. C. GRANNETTI (1).

On prépare l'isobutylaniline en chauffant au réfrigérant à reflux de l'aniline et du bromure d'isobutyle en excès ; on distille au bain-marie l'excès de bromure d'isobutyle et on additionne le résidu de potasse ; il se sépare une huile brune, que l'on rectifie plusieurs fois. On obtient en définitive un liquide incolore, oléagineux, qui bout à 242° : c'est de l'isobutylaniline. Ce corps se

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 42, p. 266.

colore lentement à l'air; il est doué d'une odeur agréable empyreumatique, qui rappelle celle du géranium.

L'isobutylaniline $C^6H^5-AzH(C^4H^9)$ est à peu près insoluble dans l'eau : 1 partie exige, pour se dissoudre, 12500 parties d'eau à $+15^\circ$; elle donne des sels bien cristallisés. L'auteur a étudié le chlorhydrate, le bromhydrate et l'iodhydrate. Les rendements en butylaniline ne sont pas satisfaisants.

G. DE B.

Sur quelques dérivés du carbazol; par MM. G. L. CIANICIAN et P. SILBER (1).

Acide carbazolique $C^{13}H^9O^2 Az$. — Pour préparer ce corps on fait passer un courant d'anhydride carbonique sec dans le composé potassique du carbazol maintenu à 270° ; au bout de deux heures l'opération est terminée; la masse se solidifie peu à peu et il se sublime une certaine quantité de carbazol. On traite le tout par l'eau et on précipite la solution filtrée par l'acide sulfurique étendu; on obtient un précipité floconneux, blanc, que l'on dissout dans CO^3K^2 ; on décolore la dissolution par le noir animal et on précipite de nouveau l'acide par l'acide sulfurique. On le dessèche dans le vide sur l'acide sulfurique et on le traite successivement par l'alcool et l'éther, qui enlèvent les matières étrangères; on sublime le résidu à $150-160^\circ$ et on dissout le produit obtenu dans le carbonate de potassium. En reprécipitant l'acide et en le faisant cristalliser dans l'alcool bouillant, on l'obtient à l'état de pureté sous la forme de lamelles incolores, nacrées, qui présentent une légère fluorescence bleue et qui fondent à $271-272^\circ$.

L'acide carbazolique est à peu près insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble à chaud; l'éther le dissout avec facilité. Chauffé brusquement, il se scinde en carbazol et anhydride carbonique; quant à la réaction qui lui a donné naissance, elle est exprimée par l'équation suivante :



Sel d'argent. — On l'obtient en additionnant d'azotate d'argent une dissolution aqueuse du sel ammoniacal. C'est une poudre blanche, peu soluble dans l'eau. Le sel de baryum se prépare comme le sel d'argent. Il forme des paillettes nacrées, presque insolubles dans l'eau.

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 12, p. 272.

Action du brome sur l'acétylcarbazol. — On additionne d'une molécule de brome une molécule d'acétylcarbazol en dissolution dans le sulfure de carbone ; on chauffe au bain-marie pour achever la réaction et on enlève CS_2 par distillation. On purifie le résidu en le faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool bouillant. Ce corps est un dérivé monobromé et correspond à la formule $\text{C}^{12}\text{H}^7\text{BrAz}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})$. L'acétylcarbazol monobromé forme des lamelles incolores, fusibles à 128° , très solubles dans le toluène et l'alcool bouillants, peu solubles dans l'éther.

Monobromocarbazol $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{BrAz}$. — On l'obtient par décomposition du corps précédent, au moyen de la potasse alcoolique ; le produit est purifié par cristallisation dans l'alcool ; on l'obtient alors cristallisé en grandes lamelles rhombiques, douées d'un éclat vitreux, solubles dans l'alcool bouillant, fusibles à 199° .

Action de l'acide nitrique sur l'acétylcarbazol. — En ajoutant 1 partie d'acétylcarbazol à 12 parties à peu près d'acide azotique fumant, il se manifeste une vive réaction, accompagnée d'un dégagement de vapeurs nitreuses. On chauffe au bain-marie jusqu'à disparition des vapeurs nitreuses ; le liquide prend une coloration rouge-brun ; par le refroidissement, il se sépare des cristaux jaunes, qu'on dessèche sur la chaux vive. La liqueur-mère azotique, additionnée d'eau, fournit un précipité jaune.

En partant de 25 grammes d'acétylcarbazol, on obtient 21 grammes du produit cristallin et 20 grammes de précipité. Ces substances sont constituées par un mélange de quatre dérivés tétranitrés, que l'on sépare de la manière suivante :

On traite le précipité cristallin par une grande quantité d'acide acétique cristallisable bouillant. La presque totalité se dissout. Le résidu, que les auteurs nomment α -tétranitrocarbazol, se présente sous forme de petites aiguilles jaunâtres, qui fondent à 308° en se décomposant ; traitées par la potasse, elles se colorent en un jaune qui vire au rouge après un temps fort long.

Lorsqu'on concentre la dissolution acétique, il se sépare des tables hexagonales légèrement jaunâtres : c'est le β -tétranitrocarbazol. Ce corps ne fond pas à 320° ; traité par la potasse, il se colore presque immédiatement en rouge vif.

γ -Tétranitrocarbazol. — Ce corps est contenu dans la liqueur-mère acétique ; il cristallise en tables rhombiques jaunâtres, fusibles à 285° en se décomposant ; ces cristaux se colorent immédiatement en rouge, sous l'influence de la potasse.

δ-Tétranitrocarbazol. — Ce corps forme la majeure partie du mélange que l'eau précipite de la solution nitrique primitive; on le purifie par cristallisation dans l'acide acétique; c'est le plus soluble des quatre isomères. Il cristallise en prismes à base carrée, d'une couleur jaune intense. Traités par la potasse, ces cristaux restent inaltérés et deviennent rougeâtres seulement à l'ébullition.

G. DE B.

Sur les dérivés nitrés des crésylois; par MM. E. NIELTING et E. de SALIS (1).

Ethyl-dinitroparacrésylo $C^6H^2(OC^2H^5)_{(1)}(AzO^2)_{(2)}(AzO^2)_{(6)}(CH^3)_{(4)}$. — On obtient ce corps à l'état de pureté en chauffant au bain-marie le sel d'argent du dinitrocrésylo avec du bromure ou de l'iode d'éthyle. On purifie le produit par le carbonate de soude, qui dissout le nitrophénol inaltéré. L'éthyl-dinitroparacrésylo fond à 73° (Stædel indique 75°).

Le dérivé diamidé donne les différentes réactions colorées des méta-diamines.

Ethyl-dinitroorthocrésylo $C^6H^2(OC^2H^5)_{(1)}(AzO^2)_{(4)}(AzO^2)_{(6)}(CH^3)_{(2)}$.

Il se prépare comme le corps précédent; il fond à 46° (51° Stædel), est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le chlorhydrate du dérivé diamidé correspondant s'altère facilement à l'air; il cristallise en aiguilles blanches, très solubles dans l'eau.

Trinitrométacrésylo $C^6H(AzO^2)_{(2)}(AzO^2)_{(4)}(AzO^2)_{(6)}(OH)_{(1)}(CH^3)_{(3)}$. — Ce corps a déjà été décrit par plusieurs auteurs; il fond à 106° et cristallise en fines aiguilles jaunâtres, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude, l'éther, l'alcool et l'acétone. Le trinitrocrésylo se combine aux hydrocarbures tout comme l'acide picrique; cette propriété est, du reste, partagée par beaucoup de dérivés nitrés, tels que la trinitrobenzine, la trinitrotoluidine, l'acide styphnique, etc. Des dérivés nitrés qui renferment les groupes AzO^2 dans deux noyaux benzéniques, semblent se combiner avec 2 molécules d'hydrocarbure, par exemple, l'hexanitrodiphénylamine (Aurantia) forme, d'après M. Mertens, avec la naphthaline, un composé de la formule $[C^6H^2(AzO^2)_3]^2AzH + 2C^{10}H^8$.

Les auteurs ont obtenu un composé d'acide chrysanique $C^6H(OH)(AzO^2)_2 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > C^6H(OH)(AzO^2)_2$ et de naphthaline qui con-

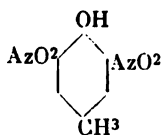
(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 15, p. 1853.

tient deux molécules d'hydrocarbure pour une molécule du corps nitré et qui cristallise en aiguilles d'un brun foncé.

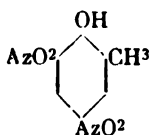
L'éthyltrinitrocrésylol, traité à froid par l'ammoniaque, se transforme facilement en trinitrotoluidine; les alcalis donnent, au contraire, du trinitrocrésylol, sans qu'en aucun cas il y ait élimination d'un groupe AzO^2 ; ces réactions déterminent la constitution du trinitrocrésylol. L'éther éthylique se prépare comme le dérivé dinitré; il forme des aiguilles blanches, fusibles à 72° , insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Trinitrométatoluidine $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)(\text{AzH}_2)(\text{AzO}^2)^3$. — On traite l'éthyl-trinitrocrésylol par de l'ammoniaque alcoolique concentrée; on purifie les cristaux qui se forment par HCl , qui enlève les dernières traces d'ammoniaque. La trinitrométatoluidine fond à 136° ; elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther et jouit de propriétés faiblement acides; en chauffant une dissolution alcaline de trinitrotoluidine, on obtient du trinitrocrésylol.

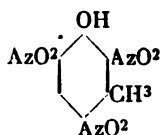
On connaît donc jusqu'ici trois nitro-crésylols ayant pour constitution :



Fond à 84° .
(Sels rouges).



Fond à 86° .
(Sels jaunes).



Fond à 106° .
(Sels jaunes).

Quant au dinitrocrésylol fusible à 140° , retiré par MM. Martius et Wichelhaus de l'orange Victoria, on ne sait rien de précis sur sa constitution.

G. DE B.

Sur le nitroso- et le nitro-métacrésylol; par M. G. BERTONI (1).

L'auteur a préparé le nitrosocrésylol d'après la méthode de M. Stenhouse, en ajoutant au métacrésylol pur, délayé dans 30 fois son poids d'eau, un peu plus que la quantité calculée de sulfate de nitrosyle $\text{SO}^2\text{H}(\text{AzO})$, en agitant constamment. Il se dépose des flocons bruns et, au bout d'une heure, la réaction est terminée. On lave le produit et on purifie par des cristallisations dans l'alcool ou dans la benzine. Le nitrosocrésylol ainsi obtenu a pour formule $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{(1)}(\text{OH})_{(3)}(\text{AzO})_{(4)}$; il est identique au corps

(1) *Gazzetta chimica italiana*, 1882, t. 12, p. 302.

décrit par MM. Wurster et Riedel, qui l'ont préparé en partant de la nitrosodiméthylmétatoluidine.

Le *paranitrométacrésylol* $C^6H^3(CH^3)_{(4)}(OH)_{(3)}(AzO^2)_{(4)}$ s'obtient en oxydant le corps précédent par le ferricyanure de potassium en solution alcaline; on fait bouillir le mélange jusqu'à coloration jaune, on acidifie et on épuise la liqueur par l'éther; on évapore la dissolution étherée et on fait cristalliser le résidu dans l'eau bouillante. On obtient alors des aiguilles d'un jaune clair, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 128° en brunissant. Le sel de soude cristallise en tables.

G. DE B.

Sur les synthèses opérées au moyen du chlorure de magnésium anhydre; par M. G. MAZZARA (1).

L'auteur a opéré des synthèses de phénols en utilisant l'action déshydratante du chlorure de magnésium anhydre.

Il a obtenu de l'*isobutylphénol* en faisant agir le chlorure de magnésium sur un mélange d'alcool isobutylique et de phénol; il se forme, en outre, une substance insoluble dans la potasse, qui est probablement l'éther isobutylique correspondant.

Propylmétacrésylol $C^6H^3(CH^3)(OH)(C^3H^7)$. — On obtient ce corps en partant du métacrésylol et de l'alcool propylique; il bout à 230-235° et n'est pas coloré en bleu par les sels ferriques. Il se forme également dans cette réaction un éther propylique, ayant pour composition $C^6H^3(CH^3)(OC^3H^7)(C^3H^7)$ et qui bout à une température un peu plus élevée. En remplaçant l'alcool propylique par l'alcool isopropylique, on obtient l'*isopropylmétacrésylol* et son éther isopropylique. L'*isopropylmétacrésylol* bout à 225-230°; il n'est pas identique avec le thymol naturel.

G. DE B.

Sur le propylmétacrésylol et sur ses dérivés; par M. G. MAZZARA (2)

L'auteur décrit les propriétés du propylmétacrésylol qu'il a obtenu de la manière suivante (*voir le mémoire précédent*) :

On chauffe en vase clos, pendant 8-10 heures, à 200-210°, 10 grammes de métacrésylol, 7 grammes d'alcool propylique et 25 de $MgCl^2$ anhydre. On traite la masse obtenue par l'acide chlorhydrique dilué; il se sépare une huile que l'on décante et qui est soumise à la distillation fractionnée; on recueille le liquide

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 12, p. 167.

(2) *Gazzetta chimica italiana*, t. 12, p. 332.

qui passe entre 210 et 250°, et on le traite par la potasse aqueuse. Une partie du liquide s'y dissout; on sépare les deux couches et on acidifie la dissolution potassique: le phénol se précipite; on le purifie par plusieurs rectifications; quant à l'huile insoluble dans la potasse, elle est constituée par l'éther propylique du phénol mentionné. Le propylmétacrésylol est un liquide jaunâtre qui bout à 230-235°, sous la pression de 734^{mm}; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau; il ne se solidifie pas dans un mélange de glace et de sel et n'est pas coloré par les sels ferriques.

Ether propylique $C^6H^3(CH^3)(OC^3H^7)(C^3H^7)$. — C'est un liquide incolore, bouillant à 235-240°, doué d'une odeur pénétrante qui rappelle celle de l'essence de thym.

Ether méthylique $C^6H^3(CH^3)(OCH^3)(C^3H^7)$. — On le prépare en faisant agir de l'iodure de méthyle sur le phénol, en présence de la potasse; c'est un liquide jaunâtre, doué d'une odeur agréable, qui bout à 226°, sous la pression de 740^{mm}.

Dérivé acétylé $C^6H^3(CH^3)(OC^2H^3O)(C^3H^7)$. — S'obtient par l'action du chlorure d'acétyle sur le phénol lui-même; liquide jaunâtre, bouillant à 239-241°, sous la pression de 743^{mm}.

Dérivé nitrosé $C^6H^3(CH^3)(OH)(C^3H^7)(AzO)$. — On dissout 7 grammes de phénol dans la potasse et on ajoute cette dissolution à une dissolution de 30 grammes d'azotite de potassium dans un litre et demi d'eau. On refroidit avec soin avec de la glace et on ajoute un mélange refroidi de 30 grammes d'acide acétique et de 180 grammes d'eau. Il se forme un précipité blanc, qui se résinifie rapidement au sein du liquide. On filtre, on le traite par un peu de benzine froide, qui enlève les résines, et on le fait cristalliser dans la benzine bouillante. On obtient ainsi de petites aiguilles jaunes très légères, qui fondent à 140° en se décomposant. Ce corps est soluble dans l'alcool et par l'éther; la potasse le dissout en jaune rougeâtre.

G. DE B.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur le dosage de l'argent dans les minerais de plomb;

par M. J. KRUTWIG (1).

Le plomb, obtenu par la fusion du minerai avec du tartre, du borax et de la soude, est dissous dans l'acide azotique. On traite

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1266.

cette solution par un excès de soude, on laisse déposer le précipité jaune-brun de plombite d'argent, on le lave à l'eau bouillante, on le redissout dans l'acide azotique et on précipite l'argent à l'état de chlorure, qu'on lave à l'eau bouillante pour le priver du chlorure de plomb. Un minerai qui avait accusé 0^{sr},0120 d'argent, en a donné par ce procédé 0,0130. Des expériences synthétiques ont montré que le procédé est rigoureux. Ainsi on a retrouvé 0^{sr},0098 d'argent au lieu de 0^{sr},010 ajouté à du plomb; au lieu de 0,0400, on a trouvé 0,0410.

L'auteur annonce aussi avoir obtenu de bons dosages d'argent par l'électrolyse d'une solution ammoniacale. ED. W.

Sur l'emploi de la diphénylamine, et de l'aniline dans l'analyse qualitative; par M. C. LAAR (1).

Une solution au centième de diphénylamine dans l'acide sulfurique concentré, fournit, avec un liquide renfermant de l'acide chlorique, une coloration bleue qui permet de déceler jusqu'à un millionième d'acide chlorique. Ce réactif donne également des colorations bleues avec les acides hypochloreux, bromique, iodique, vanadique, chromique, permanganique, molybdique; avec les sels ferriques; avec les peroxydes d'hydrogène, de baryum, de manganèse et de plomb.

Une solution au centième d'aniline dans l'acide sulfurique concentré, donne des colorations violacées: avec les acides hypochloreux, bromique, iodique, vanadique, chromique, permanganique; avec les peroxydes de manganèse et de plomb.

Les acides arsénique et tungstique, et les sels cuivriques, mercuriques, stanniques et platiniques ne donnent de coloration ni par l'un ni par l'autre de ces réactifs. AD. F.

Analyse des cendres de bambou; par M. R. ROMANIS (2).

On a remarqué que la culture des tecks était améliorée par la culture des bambous. Mais comme la plantation de ces derniers coûte cher, on a cherché à leur trouver quelque application pour défrayer une partie du prix de culture. On a pensé à en extraire la potasse. Voici l'analyse de la potasse brute qu'ils fournissent

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2086.

(2) *Chemical News*, t. 46, p. 51.

sur 100 parties: $K_2O=48,12$; $KCl=8,65$; $Na_2O=2,51$; $CO_2=11,96$;
 $SiO_2=12,89$; $SO_3=6,05$; $P_2O_5=4,18$; $Al_2O_3=1,90$; $H_2O=8,74$.

X. R.

Revue des brevets anglais.

781. — *Extraction de l'oxygène de l'air.* — M. ED. BINGLEY REYNOLDS, à Cleveland, Ohio (Etats-Unis); représenté par M. H. J. Haddan; à la ferme d'Herbert et C^o, 67, Strand, (Westminster). — 24 février 1881. Cette invention consiste à faire absorber l'azote renfermé dans l'air par un mélange de charbon broyé et d'une matière fibreuse imprégnée de naphte ou de pétrole. Le naphte, même en très petite quantité, absorbe en effet avec une grande facilité l'azote de l'atmosphère.

1095. — *Perfectionnements apportés à la fabrication du blanc de plomb.* — M. H.-J. BOLLMANN CONDY, à Battersea (Surrey). — 14 mars 1881. — La méthode de fabrication brevetée par l'inventeur est la suivante : On broie ensemble 189 parties d'acétate de plomb cristallisé, 224 parties de litharge et 21 parties d'eau; on laisse reposer pendant environ 24 heures. L'acétate tribasique formé est dissous dans 10 fois son poids d'eau et la solution additionnée de 84 parties de bicarbonate de soude sec. Le précipité de blanc de plomb $3(PbO)2(CO_2)$ est filtré et pressé; on le fait ensuite sécher. L'acétate de soude produit dans la réaction est extrait du liquide filtré par cristallisation.

1161. — *Sur la purification des solutions alcalines.* — MM. E. CARRER, HOLBROOK GASKELL et F. HURTER, à Widnes (Lancaster). — 17 mars 1881.

Quand on veut extraire des solutions alcalines la silice et l'alumine qu'elles renferment comme impuretés, on fait passer de l'acide carbonique. Il se précipite une combinaison de silice et d'alumine; mais s'il y a un excès de silice, celle-ci reste en solution.

La présente invention est relative à l'extraction de cet excès de silice. Elle consiste à ajouter un excès d'alumine avant de précipiter par l'acide carbonique.

Les solutions d'alumine sont obtenues par l'action de lessives de potasse ou de soude caustique sur de la bauxite. On effectue ensuite la précipitation par l'acide carbonique dans le liquide maintenu presque à l'ébullition; on décante ou on filtre.

Le gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 22 DÉCEMBRE 1882.

Présidence de M. Berthelot.

Imprimés adressés à la Société :

Bulletin de l'Académie impériale des sciences de Saint-Petersbourg, t. XXVIII, n° 2.*Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. I^{er}, n° 2.*Travaux scientifiques des pharmaciens militaires français*, par M. A. BALLAND, Paris, 1882.*Atti della R. accademia dei Lincei*, 3^e série, transunti, t. VII, fascicules 1 et 2, décembre 1882.*Contribuzione alla chimica del sudore*, par M. S. CAPRANICA.*Le reazioni dei pigmenti biliari*, par M. S. CAPRANICA.*Ricerche sperimentali sulla formazione dell'acido urico*, par M. G. COLASANTI.*The textile record*, t. III, n° 12, décembre 1882, Philadelphie.*Notes of work by students of practical chemistry in the laboratory of the university of Virginia*, n° XI, par M. J.-W. MALLET.

M. MAQUENNE, en collaboration avec M. DEHÉRAIN, a étudié le ferment butyrique de la terre arable.

M. LE CHATELIER rend compte de ses recherches sur la constitution des ciments Portland.

M. LANDRIN, qui présente quelques observations à la suite de la communication de M. Le Chatelier, s'occupe du même sujet, ainsi que le constate un pli cacheté remis par lui à l'Académie des sciences.

M. D. TOMMASI présente un mémoire sur les relations numériques entre les données thermiques et une note sur la loi des constantes thermiques de substitution.

M. BERTHELOT fait observer que le principe et le tableau de M. Tommasi sont les mêmes que le principe et le tableau des modules de Favre et Silbermann, publiés il y a trente ans.

Il ajoute que les listes de ce genre n'apportent ni donnée, ni prévision nouvelles à la science, étant les mêmes que la liste des chaleurs d'oxydation des métaux, accrue d'une constante que l'on suppose égale pour tous les acides unis à une même base (loi d'Andrews); ce qui n'est vrai qu'approximativement et pour les acides forts. Or cette liste et cette constante, ainsi entendue, sont d'un usage courant en thermochimie.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Étude sur la combustion des mélanges gazeux explosifs;
par **MM. MALLARD** et **LE CHATELIER** (suite) (1).

II. TEMPÉRATURE DE COMBUSTION.

La deuxième partie de nos recherches a eu pour objet la mesure de la pression due à la combustion des mélanges gazeux en vase clos. La connaissance de cette pression permet de déduire une série de conclusions relatives aux températures de combustion, aux chaleurs spécifiques, à la dissociation.

Nous avons essayé d'abord d'employer le procédé de Bunsen un peu modifié. Notre appareil, dû à M. Marcel Déprez, consiste en un eudiomètre en verre de $\frac{1}{4}$ de litre de capacité; la hauteur est double du diamètre; l'inflammation est centrale. A la partie inférieure est un piston extrêmement mobile et ajusté avec beaucoup de soin; ce piston est pressé par un ressort dont on peut faire varier à volonté la tension; il porte une tige terminée par un renflement qui vient buter contre une pièce du bâti, et l'empêche d'avancer indéfiniment sous l'action du ressort. Une languette en acier extrêmement mince est pressée entre ce ressort et le bâti; elle est tirée par un élastique qui tend à l'arracher de sa position. Quand une force égale à celle du ressort vient à agir sur le piston, la pression du renflement sur la languette d'acier est annulée, et celle-ci est immédiatement arrachée de sa position. La tension donnée au fil de caoutchouc est égale à environ 100 fois le poids de la languette, de telle sorte que son accélération est 100 fois celle due à la pesanteur, c'est-à-dire égale à 1000 mètres par seconde. Il suffit donc d'une pression durant extrêmement peu pour permettre à la languette de se déplacer.

(1) Voir la première partie, t. 39, p. 2.

Nous pouvions avec notre appareil mesurer des pressions durant $\frac{1}{10000}$ de seconde. Cette sensibilité extrême est nécessaire à cause de la rapidité du refroidissement des gaz brûlés. Pour faire une expérience, on cherche par tâtonnement deux tensions du ressort aussi voisines que possible l'une de l'autre, et telles que, pour la plus grande, la languette ne bouge pas et qu'elle soit arrachée pour la plus faible. On tare ensuite le ressort avec des poids.

Ce procédé doit donner des nombres trop faibles pour les mélanges très lents, car pendant la durée totale de la combustion, les pertes de chaleur doivent déjà être très importantes.

Voici quelques-uns des résultats obtenus pour la combustion des mélanges d'hydrogène, d'oxyde de carbone, de formène et de gaz d'éclairage avec l'air :

MÉLANGE TONNANT		GAZ EN EXCÈS				P Pression absolue h Pression initiale du mélange	
		H	C	C ² H ⁴	AIR		
FORMÈNE	0,21				0,79	4,8	6,2
	0,24				0,76	5,5	6,5
	0,27				0,73	5,9	6,7
	0,30				0,70	7,1	7,1
	0,38			0,02	0,70	7,1	7,6
	0,47			0,04	0,69	5,7	6,8
HYDROGÈNE	0,15				0,85	3,4	3,6
	0,30				0,70	6,8	
	0,45				0,55	8,7	9,8
	0,375	0,15			0,475	8,2	9
	0,345	0,285			0,40	9,87	
	0,25	0,44			0,31	6,9	8
OXYDE DE CARBONE	0,30				0,70	5,86	6,30
	0,45				0,55	6,98	7,2
	0,34		0,23		0,43	7,2	8,07
	0,28		0,37		0,35	6,2	
Gaz d'éclairage 17 sur 100 de mélange total.....						8,02	

On voit à l'inspection de ce tableau que, en prenant pour valeur de la pression la moyenne des nombres extrêmes trouvés, l'incertitude atteint parfois 10 %. Il ressort malgré cela, bien nettement de ces chiffres, que les pressions croissent d'une façon continue avec la proportion de gaz tonnants contenue dans le mélange, ce qui est en contradiction formelle avec les anciennes expériences de Bunsen, ou au moins avec l'interprétation qu'en a donnée leur auteur.

Nous avons également fait des expériences sur les mélanges des mêmes gaz avec l'oxygène, mais dans ce cas les incertitudes ont été énormes. La languette, au lieu de passer brusquement de l'immobilité complète à un lâché complet pour de faibles changements dans la tension du ressort, présentait des lâchés partiels de quelques millimètres ou fractions de millimètres qui allaient en diminuant progressivement. Ces effets sont les plus marqués avec le mélange tonnant d'hydrogène et d'oxygène. Il n'est pour ainsi dire pas possible de trouver une tension du ressort pour laquelle la languette ne remue pas un peu. Ces légers mouvements accusent des pressions ne durant pas plus de quelques dix-millièmes de secondes; ces pressions fugitives sont dues très vraisemblablement à la vitesse de propagation de l'explosion dans ces mélanges; il se produit, comme lorsque l'on fait détoner des fulminates à l'air libre, des pressions très rapidement variables qui ne s'équilibrent qu'au bout de quelques instants.

Voici les résultats de quelques-unes de ces expériences. — Les pressions les plus faibles correspondent au lâché complet de la languette, c'est-à-dire à un déplacement de 15^{mm}, les pressions les plus fortes à un lâché partiel de 0^{mm},5 :

MÉLANGE TONNANT		GAZ EN EXCÈS					p h	
		C ² H ⁴	H	CO	O	CO ²		
FORMÈNE	0,45				0,55		11,03	
	0,75				0,25		12,70	
	0,855				0,145		13,27	
	0,975	0,025					14,6	
	0,825	0,175					14,6	
	0,975	0,325					12,8	
OXYDE DE CARBONE	0,42				0,58		7,2	
	0,60				0,40		8,5	8,8
	0,75				0,25		9,7	
	0,90				0,10		10,6	
	0,91			0,04			9,5	11,4
	0,90				0,10		9,3	10,8
	0,75			0,25			10,2	
	0,60			0,40			10,2	11,8
	0,45			0,55			10,2	
	0,30			0,70			6,4	
	0,40					0,60	4	4,3
	0,50					0,50	5,5	6
	0,60					0,40	6,4	
HYDROGÈNE	0,375				0,625		7,2	9
	0,60				0,40		8	9,8
	0,75				0,25		9	13
	0,45		0,55				5	9

Ces chiffres, malgré leurs incertitudes, prouvent d'une façon bien nette, comme les précédents, que les pressions croissent d'une façon continue avec la proportion de mélange tonnant. Les variations, avec saut brusque, trouvées par Bunsen, proviennent des incertitudes très grandes de ses expériences, incertitudes qui lui ont échappé, parce que pour chaque mélange il n'a fait souvent qu'une seule expérience.

La seule conclusion à tirer de cette première série de nos expériences était qu'il fallait les recommencer avec un appareil permettant de mesurer d'une façon continue la pression pendant toute la durée de la combustion, puis pendant le refroidissement; c'est seulement ainsi que l'on pouvait espérer éliminer, ou au moins mesurer les diverses causes d'erreur : c'est-à-dire l'influence du refroidissement dans les mélanges à combustion lente, et celle du choc initial dans les mélanges à combustion rapide. L'appareil que nous avons employé pour cette deuxième série d'expériences se compose essentiellement d'une chambre de combustion et d'un manomètre enregistreur.

La chambre de combustion est formée par un cylindre en fer de 4 litres de capacité dont le diamètre égale la hauteur; l'inflammation est centrale. Par cette disposition la flamme atteint en même temps les parois et les fonds du cylindre. Le fond supérieur est percé de 4 ouvertures. L'une donne passage à l'inflammation, la deuxième communique avec une machine pneumatique, la troisième avec un manomètre à mercure, la quatrième avec les appareils producteurs des gaz. Le fond inférieur est percé d'une ouverture où est fixé le manomètre enregistreur. Tout le cylindre est noyé dans un seau plein d'eau, dont un thermomètre donne la température. Les parois intérieures sont pointes au minium, pour préserver le métal d'une attaque trop rapide quand on opérait sur le chlore. Pour préparer un mélange on faisait d'abord le vide dans le cylindre, puis on y introduisait successivement les différents gaz dont on mesurait le volume au moyen du manomètre à mercure. On obtenait l'homogénéité du mélange en faisant déboucher les gaz dans le cylindre par un tube très étroit, c'est-à-dire avec une vitesse très grande qui assurait un brassage complet.

Le manomètre enregistreur que nous avons employé est dû à M. Bourdon. Il consiste en un tube en laiton de section elliptique tordu en forme de vis autour de son axe. Une aiguille soudée

perpendiculairement à l'axe de l'instrument inscrivait ses déplacements sur un cylindre tournant avec une vitesse de 1^m par seconde. Nous avons préféré ce manomètre au manomètre à piston, d'une part, à cause de l'absence d'articulation qui supprimait les temps perdus, d'autre part, à cause de l'absence de joints mobiles qui évitait les fuites et permettait de mesurer la pression finale après refroidissement complet.

Au moment de l'explosion, le manomètre était lancé avec une grande vitesse et prenait un mouvement vibratoire très intense qui s'éteignait ensuite graduellement. La durée d'une vibration complète était de 0^s,03. L'aiguille formée par un piquant de porcépice ne paraissait pas prendre de mouvement vibratoire particulier; elle suivait les oscillations du corps du manomètre. Pour diminuer l'amplitude de ces oscillations on a rempli d'eau le corps du manomètre et le bas du cylindre, et on étranglait plus ou moins, au moyen d'un robinet, la communication de ces deux parties de l'appareil. On réglait le robinet de façon à ce que l'amplitude maxima des oscillations ne dépassât pas cinq centimètres. On dessinait après coup les courbes tangentes aux deux sommets de ces oscillations et on mesurait leurs ordonnées moyennes.

La graduation du manomètre fut faite à différentes reprises par comparaison avec un manomètre à mercure à air libre formé par un tube en acier flexible de deux millimètres de diamètre intérieur.

Vitesse du refroidissement. Les courbes enregistrées sur notre cylindre tournant nous permettaient de déterminer immédiatement la loi du refroidissement des gaz depuis la température de combustion jusqu'à la température ambiante.

Nous avons trouvé pour les gaz permanents que depuis 2700 jusque vers 600° la variation de pression est à chaque instant exactement proportionnelle au carré de l'excès de la pression actuelle sur la pression finale :

$$-\frac{d\pi}{dt} = I (\pi - \pi_0)^2$$

Il est une constante dépendant de la densité du gaz; elle est proportionnelle à une puissance fractionnaire de la pression finale π_0

$$I = I' \pi_0^{-1,75}$$

Pour les températures inférieures à 600° la loi du refroidisse-

ment se modifie progressivement : la vitesse devient proportionnelle à des puissances de moins en moins grandes de l'excès de pression ; ce résultat est d'accord avec les expériences antérieurement faites. MM. Witz, Jamin et Richard avaient trouvé des explosants compris entre 1,1 et 1,3 pour les températures inférieures à 200°.

L'acide carbonique donne entre 600° et 1800° la même loi que les gaz permanents ; le coefficient de refroidissement l' seul est différent.

Au-dessus de 1800° jusqu'à 3000° la loi du refroidissement est toute différente ; la variation de pression est simplement proportionnelle à la première puissance des excès de pression :

$$-\frac{d\pi}{dt} = l'' (\pi - \pi_0) .$$

La chute de pression est beaucoup moins brusque qu'elle ne le serait si la loi du carré se prolongeait jusqu'à 3000°.

Ces différences accusent bien nettement l'existence d'une dissociation commençant vers 1800°. Le ralentissement de la chute de pression provient des quantités de chaleur cédées progressivement au mélange gazeux par la combinaison de la fraction dissociée.

Pour la vapeur d'eau, la loi du refroidissement est, à toute température, différente de celle des gaz permanents et de l'acide carbonique.

La variation de pression est proportionnelle, depuis 3000° jusqu'à la température ambiante, à l'excès de la pression actuelle de la vapeur d'eau sur la tension de vapeur de l'eau à la température de l'enceinte.

$$-\frac{d\pi}{dt} = 0,378 . \pi_0^{-0,76} (\pi - p_0) .$$

π est la pression absolue de la vapeur à un moment quelconque, p_0 est la tension de la vapeur à la température de l'enceinte, π_0 est la pression qu'aurait la vapeur d'eau à la température de l'enceinte si elle conservait l'état gazeux. Toutes ces pressions sont exprimées en mètres de mercure. La chute de pression est extrêmement rapide, car dans notre cylindre dont le diamètre et la hauteur sont de 0^m,17, la pression tombait, en 1/4 de seconde, de 5 mètres de mercure à la pression atmosphérique.

La continuité de la même loi depuis 3000° jusqu'à la température ambiante semble indiquer que la condensation de l'eau sur

les parois commence à se produire dès la température la plus élevée, et que la vapeur d'eau n'éprouve pas de dissociation notable même à 3000°.

Quand la vapeur d'eau est mêlée à des gaz permanents dont la présence s'oppose à la condensation, la loi de refroidissement se rapproche peu à peu de celle de ces gaz. On retombe sur la loi du carré des excès de pression, quand à un volume de vapeur on ajoute deux volumes d'oxygène, ou trois volumes d'hydrogène.

La connaissance de la loi des chutes de pression permet de calculer, quand il n'y a ni condensation, ni dissociation, la loi des chutes de température, c'est-à-dire la loi du refroidissement proprement dite.

On trouve ainsi pour les gaz non condensables à la température de l'enceinte :

$$-\frac{d\theta}{dt} = k \pi_0^{-0,76} (\theta - \theta_0)^2.$$

Ces formules ne s'appliquent qu'au-dessus de 600° ; on peut en ajoutant un terme du premier degré en $(\theta - \theta_0)$, représenter nos expériences jusque vers 100°.

Nous avons trouvé ainsi les formules suivantes pour l'acide carbonique :

$$-\frac{d\theta}{dt} = 0,000034. \pi_0^{-0,75} [(\theta - \theta_0)^2 + 20 (\theta - \theta_0)].$$

Ces formules donnent aux températures inférieures à 100° des résultats un peu différents que ceux que donnent les expériences de M. Witz, mais on pourrait les mettre d'accord au moyen d'un troisième terme correctif (1).

(A suivre.)

Sur les déplacements réciproques des acides combinés avec l'oxyde de mercure ; par M. BERTHELOT.

En étudiant les sels de mercure, j'ai observé des faits relatifs aux déplacements des acides et très caractéristiques, parce qu'ils mettent en évidence les conditions de coïncidence ou d'opposition entre les anciennes lois de Berthollet et les nouvelles lois thermochimiques.

(1) Nous rappellerons que ces expériences n'avaient pas été spécialement entreprises en vue d'étudier le refroidissement ; il eut été préférable en effet de ne pas employer un cylindre dont les parois étaient humides.

Soient les acides acétique, oxalique, chlorhydrique, cyanhydrique ; ces acides s'unissent au bioxyde de mercure en dégageant les quantités de chaleur suivantes :

	Sel dissous.	Sel solide.
$C^H^3O^4(1^{64} = 4^{11}) + HgO$ vers 5° , dégage...	+ 3,0	+ 4,6
$\frac{1}{2}C^H^2O^4(90^{64} = 8^{11}) + HgO$ vers 5° , dégage...	,	+ 7,1
$HCl(1^{64} = 4^{11}) + HgO$ vers 5° , dégage...	+ 10,2	+ 10,7
$HCy(1^{64} = 4^{11}) + HgO$ vers 15° , dégage...	+ 15,5	+ 17,0

L'état solide fournit le terme le plus certain pour les comparaisons, ainsi que j'ai eu l'occasion de le montrer. D'ailleurs ce terme est nécessaire ici, l'oxalate étant insoluble, tandis que l'acétate, le chlorure et le cyanure sont solubles.

Il résulte des nombres précédents que les quatre acides se rangent dans l'ordre suivant, au point de vue thermique : l'acide oxalique surpasse l'acide acétique et il est surpassé par l'acide chlorhydrique ; mais l'acide cyanhydrique l'emporte sur tous. Les principes thermochimiques indiquent dès lors que l'acide oxalique doit décomposer l'acétate de mercure, que l'acide chlorhydrique doit décomposer l'acétate et l'oxalate de mercure ; enfin que l'acide cyanhydrique doit décomposer pareillement l'acétate, l'oxalate, le chlorure de mercure ; chacune de ces réactions doit être, en outre, totale ou sensiblement (1).

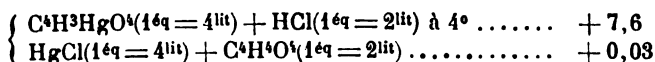
Au contraire, les lois de Berthollet indiquent que l'acide acétique et l'acide chlorhydrique, unis à l'oxyde de mercure, devraient être pareillement déplacés par l'acide oxalique, à cause de l'insolubilité de l'oxalate de mercure, prévision dont la première est conforme et la seconde contraire aux faits précédents. Berthollet pensait, en outre, que dans le cas de deux acides formant des sels solubles, chacun d'eux avait dans l'action « une part déterminée par sa capacité de saturation et sa quantité », c'est-à-dire, dans le langage actuel, que deux acides employés sous des poids équivalents prennent chacun la moitié de la base antagoniste (2), opinion contraire aux prévisions thermochimiques.

(1) Sauf les réserves relatives à la formation des sels doubles et autres composés secondaires, d'ordinaire formés en petite quantité à cause de leur état de dissociation.

(2) C'est à tort que plusieurs auteurs ont introduit depuis, comme traduction de l'opinion de Berthollet, la notion d'un partage réglé par un coefficient spécifique, faisant ainsi reparaître la notion d'affinité élective que Berthollet s'efforçait de proscrire. (Voir les citations très précises exposées dans mon *Essai de mécanique chimique*, t. 2, p. 657.)

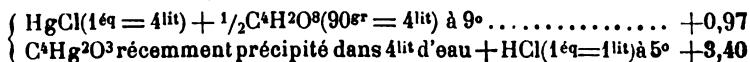
Entre ces deux ordres de principes, les mesures thermiques permettent de prononcer ; elles sont surtout précieuses pour savoir ce qui se passe dans les dissolutions, et l'étude des sels de mercure va nous fournir des faits non moins décisifs. Opposons, en effet, les acides deux à deux :

1° *Acides chlorhydrique et acétique.*



Or, le déplacement pur et simple et total de l'acide acétique par l'acide chlorhydrique doit répondre à + 7,2, d'après le calcul, ce qui s'accorde sensiblement avec l'observation (1), la réaction inverse étant négligeable, c'est-à-dire qu'il n'y a point de partage notable de l'oxyde de mercure entre les deux acides.

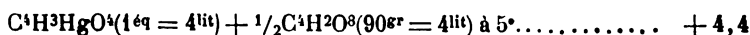
2° *Acides chlorhydrique et oxalique.*



Le chlorure de mercure n'est pas précipité par l'acide oxalique, malgré l'insolubilité de l'oxalate de mercure. En outre, l'absence d'un dégagement de chaleur notable montre que ce phénomène n'est pas dû à la formation de quelque sel double prépondérant. Au contraire, l'oxalate de mercure est redissous entièrement par l'acide chlorhydrique, et la chaleur dégagée répond très sensiblement à la différence des chaleurs de neutralisation (+3,1); ce qui montre qu'il s'agit bien ici d'un déplacement pur et simple.

L'absence de précipitation du chlorure de mercure par l'acide oxalique, et la redissolution inverse de l'oxalate de mercure par l'acide chlorhydrique sont l'un et l'autre conformes aux lois thermochimiques, mais en opposition formelle avec les lois de Berthollet.

3° *Acides acétique et oxalique.* — Dans ce cas, les deux ordres de prévision se confondent, le sel insoluble étant celui qui dégage le plus de chaleur



La précipitation donne lieu à deux phénomènes thermiques successifs : un premier dégagement de + 3,0, puis un dégagement

(1) Le petit excès 0,4 paraît dû à la formation d'une trace de protochlorure de mercure qui trouble la liqueur.

un peu plus lent qui va jusque vers $+4,4$. Ces effets répondent aux changements de cohésion successifs observés dans les précipités (1). Le résultat final s'accorde avec un déplacement total ($+4,1$).

Le contraste qui existe entre la précipitation de l'oxalate de mercure aux dépens de l'acétate, conformément aux lois de Berthollet, et sa redissolution au moyen de l'acide chlorhydrique, contrairement à ces mêmes lois, peut être manifesté dans une seule expérience, en faisant agir successivement les deux acides sur l'acétate de mercure

$\{ \text{C}^3\text{H}_3\text{HgO}^3(1^{\text{eq}} = 4^{\text{lit}}) + \frac{1}{2}\text{C}^3\text{H}_2\text{O}^3(90^{\text{gr}} = 4^{\text{lit}}) \text{ à } 5^{\circ}, \text{précipité.} \quad +4^{\text{cal}},4$
 $\{ \text{On ajoute HCl}(1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}}), \text{redissolution} \dots\dots\dots +4^{\text{cal}},0$

4° *Acide cyanhydrique et autres acides.* — J'ai poussé plus loin ces vérifications en les étendant à l'acide cyanhydrique. La chaleur de formation de cyanure de mercure surpasse, en effet, celle des autres sels : acétate, oxalate, chlorure :

KCy étendu + HgO précipité... + 15^{cal},5 sel dissous + 17^{cal},0 solide

En fait, l'acide cyanhydrique déplace entièrement ou à peu près l'acide acétique dans les liqueurs

$\text{C}^3\text{H}^3\text{HgO}^3(1^{\text{eq}} = 4^{\text{lit}}) + \text{HCy}(1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}}) \text{ à } 14^{\circ} \dots\dots + 12^{\text{cal}},3$

(Le calcul indique $+12^{\text{cal}},4$) tandis que l'acide acétique n'agit pas sur le cyanure de mercure

$\text{HgCy}(1^{\text{eq}} = 4^{\text{lit}}) + \text{C}^3\text{H}^3\text{O}^3(1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}}) \dots\dots\dots + 0^{\text{cal}},05$

L'acide cyanhydrique déplace l'acide oxalique, en redissolvant l'oxalate de mercure,

$\frac{1}{2}\text{C}^3\text{H}_2\text{Hg}_2\text{O}^3 \text{ de mercure précip. dans } 6^{\text{lit}} \text{ d'eau} + \text{HCy}(1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}}) \text{ à } 14^{\circ} + 7^{\text{cal}},4$

Le calcul indique $+7^{\text{cal}},4$. Aussi l'acide oxalique ne précipite pas le cyanure de mercure. — Cependant la dissolution de l'oxalate n'est pas tout à fait totale, une certaine action réductrice s'exerçant en même temps avec production de mercure ; mais c'est là un effet minime.

Enfin l'acide cyanhydrique déplace l'acide chlorhydrique dans les liqueurs

$\text{HgCl}(1^{\text{eq}} = 4^{\text{lit}}) + \text{HCy}(1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}}) \text{ à } 14^{\circ} \dots\dots\dots + 5^{\text{cal}},4$

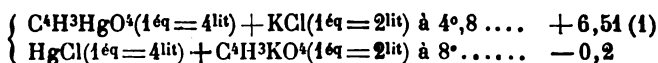
phénomène sur lequel j'ai déjà appelé l'attention.

Ces déplacements successifs fournissent un contrôle très remarquable de la théorie.

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. 2, p. 177, 184, 185.

On peut exécuter une série de réactions analogues en opposant les sels de mercure et les sels de potasse, au lieu des acides. La signification générale des phénomènes demeure la même ; mais on voit alors intervenir ces sels doubles, sur lesquels j'ai appelé récemment l'attention.

Acétate et chlorure.



Le premier chiffre, s'il était isolé, répondrait à une double décomposition complète ou à peu près, laquelle exige $(+10,2+13,3) - (3,0+14,1)$.

Le deuxième signale la formation des sels doubles : chlorures doubles et acétates doubles (2), c'est-à-dire le partage, mais suivant une proportion accessoire.

Acétate et oxalate.

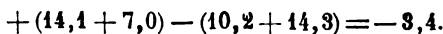


Il se forme d'abord un précipité blanc qui jaunit presque aussitôt. La liqueur retient de l'acide oxalique et de l'oxydure de mercure, à l'état de sels doubles solubles.

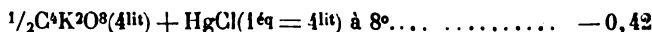
Réciproquement l'oxalate de mercure récemment précipité, puis agité avec une solution d'acétate de potasse à 7°, est attaqué sensiblement, avec formation des mêmes sels doubles.

Le chiffre +0,86 est d'ailleurs moindre que celui qui résulterait d'une transformation pure et simple en oxalate de mercure et acétate de potasse (soit +3,0) ; mais pour calculer exactement la réaction thermique, il faudrait la rapporter aux sels doubles eux-mêmes, pris dans l'état solide.

Oxalate et chlorure. — L'oxalate de potasse ne précipite pas le chlorure de mercure, ce qui est conforme à la théorie, car une telle double décomposition totale devrait absorber à 5° :



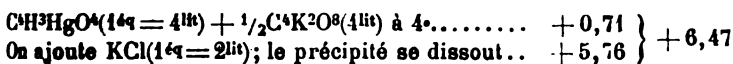
Cependant il y a quelque réaction, due à la formation des sels doubles :



(1) Traces de Hg^2Cl .

(2) $\text{C}^4\text{H}^3\text{HgO}^4(1^{\text{éq}}=4^{\text{lit}}) + \text{HgCl}(1^{\text{éq}}=4^{\text{lit}}) \text{ à } 5^{\circ} \dots \dots \dots + 0,48$

Réciproquement le bromure de potassium dissout l'oxalate de mercure précipité (1). Par exemple



La décomposition de l'oxalate de mercure est ici manifeste, et la forme des effets + 6,47, concorde avec le chiffre 6,4 obtenu directement avec le chlorure de potassium et l'acétate de mercure.

La présence du chlorure de potassium s'oppose à la précipitation de l'oxalate de mercure par l'oxalate de potasse, et même par l'acide oxalique, versés dans l'acétate de mercure.

L'oxalate de potasse ne précipite pas davantage le cyanure de mercure.

Tous ces phénomènes sont en conformité complète avec la théorie thermique, soit qu'il s'agisse des réactions entre sels neutres, dans lesquelles il convient d'envisager à la fois les sels simples et les sels doubles de mercure; soit qu'il s'agisse de réactions entre les sels de mercure et les acides, dans lesquelles la connaissance de la chaleur de formation des sels simples employés permet de prévoir tous les phénomènes. Ceux-ci sont annoncés également par les lois de Berthollet et par les lois thermochimiques, lorsque les deux ordres de prévisions s'accordent. Mais si les prévisions sont opposées, ce sont toujours les lois de Berthollet qui se trouvent en défaut.

Recherches sur l'absorption des gaz par le platine; par M. BERTHELOT.

Absorption de l'hydrogène par le platine. — J'ai opéré avec du platine, pris sous divers états :

1° *Mousse de platine.* — La mousse employée a absorbé plusieurs fois son volume d'hydrogène. Chauffée ensuite à 200° dans le vide, elle en a restitué seulement 1 volume; c'est-à-dire que l'hydrure formé résistait à cette température. J'ai trouvé que 1 gramme d'hydrogène, H, fixé sur le platine en mousse et susceptible d'être oxydé ensuite à froid par l'oxygène libre, dégage + 9^{cal},5.

2° *Platine réduit par l'acide formique.* — Je dois ce platine à l'obligeance de M. Debray. Chauffé au rouge sombre vers 550° à 600°, dans le vide, il n'a fourni aucun gaz. La chaleur dégagée

(1) Il reste un peu de Hg²Cl insoluble.

a été trouvée $+14^{\text{cal}},2$ pour 1 gramme d'hydrogène fixé à froid, sous pression constante.

Mais le composé formé semble un mélange de deux hydrures distincts : l'un dissociable et oxydable à froid par l'oxygène; l'autre plus stable.

La chaleur de formation de l'hydrure détruit par l'oxygène froid s'élève à : $+8^{\text{cal}},7$, chiffre fort voisin de $9^{\text{cal}},5$ (mousse).

Cet hydrure comprend seulement un tiers de l'hydrogène, les deux autres tiers constituant un hydrure que l'oxygène ne détruit pas de suite à froid. Cependant cet hydrure n'est pas tout à fait insensible à l'action de l'oxygène, car j'ai vérifié que ce gaz continue à l'absorber lentement.

Cet hydrure plus stable est susceptible d'être détruit dans le vide par l'action de la chaleur poussée jusqu'à la température du ramollissement du verre. Il reste du platine en mousse.

La chaleur de formation du deuxième hydrure peut être calculée d'après les données précédentes; elle serait, pour $H=1^{\text{er}}$, égale à $+17^{\text{cal}},0$; c'est-à-dire sensiblement double de celle de l'hydrure le moins stable ($+8^{\text{cal}},7$). Observons que ces deux hydrures sont rapportés, par notre procédé de calcul, à un même état du platine.

L'hydrogène total, rapporté au poids du platine, fournirait la relation équivalente 1 : 20; rapporté à l'hydrure le plus stable, 1 : 30. Cela fait 80 fois le volume du platine pour cet hydrure; 120 fois pour le tout. Ces relations sont données sous réserve, une partie du platine pouvant demeurer libre. Toutefois, de tels hydrures n'auraient rien de plus extraordinaire que l'amalgame cristallisé de potassium, $Hg^{24}K$, et divers alliages.

3° *Noir de platine.* — Cette matière, obtenue par la réduction du platine dans un milieu alcalin, est réputée absorber des doses beaucoup plus fortes d'hydrogène. Mais on a confondu sous un même nom des corps fort divers. Je ne veux pas discuter s'il existe réellement un noir de platine non chauffé qui soit constitué par le métal pur, c'est-à-dire exempt de toute trace d'oxygène ou d'hydrogène; mais tous les échantillons que j'ai pu me procurer renfermaient de fortes doses d'oxygène : c'étaient des sous-oxydes, dégageant de l'oxygène libre : la moitié avant 150° , le surplus jusqu'à 600° . A ce titre, ils absorbent de grandes quantités d'hydrogène; mais cet hydrogène est employé à deux usages,

une portion réduisant l'oxyde (1), une autre partie formant l'hydrure.

Absorption de l'oxygène par le platine. — Le platine, quel qu'en soit l'état, placé dans le vide, puis mis en présence de l'oxygène, s'échauffe d'une manière sensible. Mais la quantité totale de chaleur, estimée dans le calorimètre, a toujours été fort petite. Par exemple :

Avec la mousse (117 ^{sr} ,6)	0 ^{cal} ,0083
Avec le platine réduit par l'acide formique (66 ^{sr} ,3)	0 ^{cal} ,0094
Avec le noir chauffé dans le vide, vers la fusion du verre (72 ^{sr})	0 ^{cal} ,0053
Avec un noir préparé à basse température, saturé d'hydrogène puis exposé à l'air pendant quelque temps (45 ^{sr} ,1).	0 ^{cal} ,018

Ces nombres doivent être diminués de 0^{cal},0015 pour les ramener à pression constante. Ils répondent à de très petits volumes d'oxygène, volumes si petits que je n'ai pu les évaluer exactement par le procédé de calcul ordinaire, fondé sur la densité connue du platine pris dans son état ordinaire.

Il est permis d'affirmer pourtant que la chaleur dégagée est considérable pour un équivalent d'oxygène fixé.

Changements d'état du noir de platine. — Le noir de platine, séché à une température modérée (sous-oxyde), puis traité par l'oxygène dans le vide, a fourni des résultats singuliers, que je vais citer maintenant. Les poids d'oxygène fixés sont toujours trop petits pour être évalués avec certitude; mais la chaleur dégagée dans chaque essai varie avec le nombre des échauffements et traitements préalables :

Noir porté une fois à 200° (95 ^{sr} ,9)	+ 0 ^{cal} ,0595
3 fois à 200°	+ 0 ^{cal} ,0469
4 fois à 200°	+ 0 ^{cal} ,0125
5 fois à 200°	+ 0 ^{cal} ,0116

Les premières quantités de chaleur, rapportées au poids d'oxygène fixé, tel que je l'ai trouvé, donneraient des chiffres colossaux, soit 92^{cal} par 8 grammes; mais ils répondent, en réalité,

(1) Tel paraît être le cas du noir de platine employé par Favre dans ses expériences, où il a mesuré le volume d'hydrogène absorbé sans s'assurer s'il se formait de l'eau. De là la variation de 23^{cal} à 13^{cal} dans la chaleur dégagée (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. 1, p. 255). Ses chiffres ne se rapportent pas à une réaction unique et définie, formation d'hydrure ou réduction d'oxyde; mais à l'ensemble des deux réactions.

à une transformation progressive du noir, sans changement appréciable de composition chimique. La chaleur totale dégagée par ce changement ne peut pas d'ailleurs être évaluée ainsi, parce qu'une très faible fraction répond aux phénomènes produits dans le calorimètre. Ce phénomène mérite au plus haut degré l'attention : en effet, il prouve que l'état des corps poreux change continuellement, pendant qu'ils absorbent des gaz ; leur volume ne saurait être calculé avec certitude d'après leur densité mesurée d'avance, ni la chaleur dégagée rapportée à leur état initial.

Si nous nous reportons maintenant aux *réactions chimiques exercées par le platine*, il est difficile de ne pas y faire jouer un rôle à ces hydrures, formés avec un dégagement de chaleur qui peut atteindre 17^{cal} , et à ces composés résultant de la condensation de l'oxygène, véritables oxydes dissociables, dont la chaleur de formation est considérable, quoiqu'elle n'ait pu être mesurée avec précision. Cet ordre de composés et leur état de dissociation jouent un rôle important dans les actions dites de présence exercées par le platine, réactions qui résultent sans doute de la formation de composés instables, incessamment détruits et régénérés.

J'en dirai autant de la *polarisation*. La force électromotrice nécessaire pour décomposer l'eau en présence du platine est, en réalité, la différence entre celle qui répondrait à la séparation pure et simple de l'hydrogène et de l'oxygène ($+ 34^{\text{cal}},5$), et la somme de celles qui répondent à la formation de l'hydrure ($+ 14^{\text{cal}},2$ et même $+ 17^{\text{cal}},0$) et du composé oxydé. Cette dernière étant inconnue, mais certainement considérable, on s'explique par là comment on observe des indices d'électrolyse avec des courants même très faibles. Mais le phénomène s'arrête aussitôt, en raison des changements survenus dans la constitution chimique et dans la conductibilité des électrodes, pour recommencer à mesure que les gaz unis au platine auront été écartés par la dissociation, la diffusion dans les liqueurs, l'action oxydante de l'air dissous, en un mot par les diverses influences secondaires qui tendent à rétablir l'état initial du système. A cet égard, l'électrode négative, qui absorbe une dose notable d'hydrogène, devra se comporter autrement que l'électrode positive, qui n'absorbe que des doses presque insensibles d'oxygène.

Soit encore l'*inflammation d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène par le platine*. C'est la formation de l'hydrure le moins

stable et son oxydation à froid par l'oxygène qui expliquent le phénomène. En effet, l'hydrogène, arrivant au contact du platine, s'y combine, en dégageant une certaine quantité de chaleur. L'hydrure ainsi formé étant attaquant à froid par l'oxygène, avec production d'eau, dégage une nouvelle quantité de chaleur ; ce qui élève la température du système. Une nouvelle dose d'hydrogène arrivant incessamment reproduit l'hydrure, puis l'eau, et la température monte continuellement, jusqu'à atteindre le degré où le platine rougit et où le mélange gazeux d'oxygène et d'hydrogène s'enflamme de lui-même. Cette explication est conforme de point en point aux phénomènes que tous les chimistes ont observés dans la réaction du platine sur le mélange tonnant.

Action physiologique de la picoline ;
par MM. GECHNER DE CONINCK et PINET (1)

La picoline pure (2) est une substance très corrosive qui détermine toujours une irritation locale lorsqu'on l'injecte sous la peau. Ainsi deux cobayes sont morts d'un phlegmon diffus causé par cette action irritante.

Au bout de dix à vingt minutes, une grenouille est complètement engourdie par deux gouttes de picoline introduite sous la peau. La respiration et les battements du cœur sont sensiblement ralentis. Si l'on vient alors à pincer une des extrémités de l'animal, celui-ci réagit, mais plus faiblement qu'à l'état normal. Soumise à l'action des vapeurs de picoline, une grenouille ne tarde pas à tomber dans un engourdissement profond.

La picoline abolit l'excitabilité des centres nerveux ; elle agit aussi, avec moins d'intensité toutefois, sur l'excito-motricité des nerfs.

Chez une grenouille du poids de 25 à 30 grammes, une dose de 75 milligrammes amène l'engourdissement total ; mais le retour à l'état normal se fait toujours après une période de temps variant entre vingt-quatre et trente heures. Une dose de 15 centigrammes détermine la mort d'une grenouille de même poids.

Chez le cobaye, les injections sous-cutanées produisent les mêmes effets généraux que chez la grenouille. Les injections intra-

(1) Cette note est le résumé d'un mémoire publié dans le *Journal de la Société de biologie*, tome III, 7^e série, p. 826.

(2) La picoline qui nous a servi dans nos expériences provenait du goudron de houille.

veineuses chez le chien ont amené une salivation abondante. Des expériences directes ont montré que ce phénomène est dû à une action sur le système nerveux central et non à une action spéciale sur la glande. La picoline ne doit donc pas être rangée parmi les substances sialagogues.

Il résulte de ces expériences que la picoline est douée de propriétés toxiques énergiques. Nos conclusions sont donc contraires à celles du Dr Mackendrick (1), qui décrit la picoline et ses sels comme ayant une action peu marquée.

(Paris, novembre-décembre 1882. Laboratoire de M. Vulpian.)

Sur l'essence d'angélique ; par M. Laurent NAUDIN.

Pour prendre date, mon travail sur l'essence d'angélique a été inscrit dans le rapport de l'École pratique des Hautes-Études de l'année 1877, p. 39. Une note sur ce sujet fut insérée, en décembre 1881, dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*. Postérieurement, le *Bulletin de la Société Chimique* a publié cette note *in extenso* (t. 37, p. 107), qu'il a fait suivre cinq mois après d'un mémoire de M. R. Mueller sur le même corps (t. 37, p. 574).

Ce chimiste a insisté principalement sur la présence de deux substances oxygénées, — acides méthyléthylacétique et oxymyristique, — dont je n'avais fait que signaler la présence. J'avais eu trop peu de matière à ma disposition.

Je trouve de nouveau dans le même bulletin (t. 38, p. 473), un mémoire de MM. F. Beilstein et E. Wiegand dans lequel je relève immédiatement ce que je considère comme des erreurs d'observation.

MM. F. Beilstein et E. Wiegand annoncent avoir réussi à isoler, dans cette essence, par fractionnement au thermomètre, trois terpènes dont les points d'ébullition seraient 158°; 172°; 176°.

En ce qui a trait aux deux derniers, sans m'arrêter à ce fait extraordinaire, qu'on soit parvenu à séparer, par simple fractionnement au thermomètre, deux carbures dont les points d'ébullition diffèrent de quatre degrés, je ferai remarquer que, bien avant MM. Beilstein et Wiegand, j'ai démontré la présence d'un terpène unique, le *térébangélène*, dans l'essence d'angélique. M. Mueller est d'accord avec moi sur ce point.

(1) Association française pour l'avancement des sciences, 1877, p. 351.

A ce propos, j'ai étudié tout particulièrement l'action de la chaleur sur ce carbure dextrogyre. La déviation absolue, pour une épaisseur de 200 millimètres, est $\alpha_0 = +25^\circ 16'$. En tube scellé à 100° , il devient visqueux, et le pouvoir rotatoire tend vers $+9^\circ 44'$.

J'ai prouvé que par le fait seul de l'ébullition à 175° , ce terpène très altérable se polymérisait. J'avais donc été conduit à opérer mes fractionnements dans le vide. Dans ces conditions, je suis parvenu à isoler de l'essence brute un seul et unique carbure $C^{10}H^{16}$, isomère du térébenthène.

Le résidu, s'élevant à 30 % du poids total de l'essence, bout de 175° à 330° et présente, pour quelque partie du fractionnement que ce soit, la même composition centésimale ($C=88,20$; $H=11,88$).

J'en conclus que MM. Beilstein et Wiegand ont opéré, non sur des corps purs, mais avec des mélanges de térébangelène et de ses divers polymères.

Pour s'en assurer, ces chimistes pourront observer dans leurs prétendus terpènes une perte de propriétés optiques de plus en plus grande à mesure que le point d'ébullition s'élève. Quant au carbure bouillant à 158° , je n'en ai pas trouvé de traces dans l'essence préparée par moi-même.

Je me permettrai de faire remarquer à ces Messieurs qu'il n'est point de matière première commerciale plus falsifiée que les essences. En sorte que le corps qu'ils signalent comme bouillant à 158° pourrait bien être simplement de l'essence de térébenthine ajoutée aux semences d'angélique pendant la distillation à la vapeur d'eau. Cela se pratique malheureusement trop souvent en industrie.

Les trois terpènes de MM. Beilstein et Wiegand, ou au moins les deux premiers, n'étant que des mélanges, comme je viens de le montrer, les indications sur les densités et les chlorhydrates sont nécessairement inexactes.

Enfin, il est un dernier point sur lequel j'appelle l'attention. Ces chimistes ont constaté la présence du cymène dans l'essence d'angélique. Le fait est possible, surtout si l'essence mise en œuvre par eux était vieille; mais leur mode de séparation des deux carbures $C^{10}H^{16}$ et $C^{10}H^{14}$ n'est vraiment pas heureux. Ils ont traité l'essence d'angélique par l'acide sulfurique fumant et sont parvenus, disent-ils, à isoler le corps $C^{10}H^{14}$.

MM. Beilstein et Wiegand ignorent sans doute le mémoire de M. Riban (*Bull. Soc. chim.* t. 21, p. 4) touchant l'action de

l'acide sulfurique sur le térébenthène. Le carbure est attaqué, même à froid, avec formation d'eau, de cymène et dégagement d'acide sulfureux.

**Sur un cas d'isomérisie physique du camphre monochloré ;
par M. P. CAZENEUVE.**

Nous avons signalé (t. 38, p. 9) la production d'un camphre monochloré correspondant au camphre monobromé, en faisant réagir le chlore sec sur un mélange équimoléculaire de camphre et d'alcool absolu.

Nous avons opéré dans nos expériences sur 760^{gr} de camphre et 230^{gr} d'alcool absolu, utilisant 120^{gr} de sel marin pour le dégagement du chlore. Une masse blanche se dépose par refroidissement du liquide à 17°. Cette masse, égouttée sur un entonnoir, lavée à l'eau chaude, puis à l'eau froide, jusqu'à dépouillement de la totalité de l'acide chlorhydrique, puis comprimée dans un linge, pèse 570^{gr}. Elle est constituée par un mélange du camphre monochloré signalé et d'un isomère physique qui figure en plus grande abondance dans le liquide-mère sursaturé d'acide chlorhydrique.

En faisant cristalliser dans l'alcool cette masse blanche, on sépare facilement les deux corps : le corps normal moins soluble, cristallisant magnifiquement, et l'alcool-mère donnant ultérieurement l'isomère.

Du liquide-mère on retire également cet isomère, se distinguant de son congénère par un ensemble de propriétés physiques très tranchées. Pour cela on chasse de ce liquide la majeure partie de l'acide chlorhydrique, en chauffant. On obtient alors par refroidissement une cristallisation nouvelle sous forme de masse indistinctement cristallisée. Des lavages à l'alcool à 40° centésimaux dépouillent ces cristaux de la presque totalité de l'acide. Plusieurs cristallisations dans l'alcool donnent des cristaux à peu près purs, retenant encore une trace d'acide chlorhydrique.

La purification complète ne peut être obtenue qu'en faisant bouillir ce corps avec une dissolution alcoolique de nitrate d'argent. A ce propos, il est à noter que le camphre monochloré que nous signalons n'est pas altéré dans ces conditions, pas plus que son congénère.

On reprecipite par l'eau et on fait recristalliser dans l'alcool à 90 %. Vu la grande solubilité du corps dans l'alcool, il faut dis-

soudre le corps dans la plus petite quantité de véhicule possible et soumettre au froid.

Le rendement est considérable et sensiblement équivalent à celui du camphre monochloré normal, dont il possède la composition centésimale. L'analyse a donné :

Matière = 0^{gr},27; CO² = 0^{gr},633; H²O = 0^{gr},1925

Matière employée = 0^{gr},325; AgCl = 0^{gr},2555.

Soit en centièmes		Cl ¹⁰ H ¹⁵ ClO exige :
C	63,93	64,34
H	7,92	8,04
Cl	19,44	19,03
O	8,71	8,59
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Ce corps est mou comme le camphre et se masse sous le pilon. Le camphre monochloré normal est dur et se pulvérise facilement. Comme son congénère, il a une odeur camphrée spéciale et une saveur aromatique et amère. Il est d'une grande blancheur.

Cet isomère est très soluble dans l'alcool froid, beaucoup plus que le monochloré normal. A chaud, il paraît se dissoudre en toutes proportions. Par refroidissement, le dépôt, examiné au microscope, se présente sous la forme d'arborescences avec ramifications renflées en massue. Le camphre monochloré normal cristallise dans ces conditions sous la forme de prismes orthorhombiques volumineux.

Nous ferons remarquer que nous avons signalé (t. 38, p. 8) un cas d'isomérisie du camphre dichloré que nous n'avons pas complètement approfondi, mais dont le caractère cristallin microscopique est absolument semblable.

Cet isomère est très soluble dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone. Il se dissout même avec plus de facilité que son congénère; il se liquéfie dans leur vapeur, comme le font les camphres dichlorés. L'évaporation de ces véhicules ne donne pas de cristallisation distincte.

Il se liquéfie au contact de l'hydrate de chloral solide, comme le font le camphre et le camphre dichloré isomère déjà signalé.

Son pouvoir rotatoire est : $[\alpha]_j = +57^\circ$.

Le camphre monochloré normal donne : $[\alpha]_j = +90^\circ$.

Il fond à 100°, mais commence à se ramollir à 95°. Il commence à se solidifier à 98°; son congénère normal fond à 83°-84°.

Il distille de 230° à 237° environ, avec une ascension lente mais

continue du thermomètre. Comme le camphre monochloré normal, qui distille de 244° à 247°, il se décompose partiellement et laisse finalement un petit résidu charbonneux.

Après distillation, cet isomère est retrouvé avec ses propriétés physiques primitives, caractères que présente également son congénère.

Ainsi la solubilité beaucoup plus grande de ce camphre monochloré dans les dissolvants, son caractère cristallin constant, ses points de fusion et de distillation, son pouvoir rotatoire également différent de ceux du corps normal, nous autorisent à conclure à l'isomérisie physique.

Nous disons isomérisie physique, car, sous l'influence de la potasse alcoolique à l'ébullition, cet isomère se transforme, au bout de quelque temps, en camphre monochloré normal. Un acide non chloré, d'aspect résinoïde, reste en même temps combiné à la potasse, avec formation également de chlorure de potassium.

On obtient une magnifique cristallisation au sein de la solution potassique alcoolique colorée en jaune, par simple refroidissement. Ces cristaux, lavés dans l'alcool, puis à l'eau et recristallisés dans l'alcool, fondent à 83°-84° : ils ont donné à l'analyse pour 0^{gr},30 de matière :

$$H^2O=0,2175; CO^2=0,709.$$

soit en centièmes :

$$H=8,05; C=64,4.$$

Ces résultats si rapprochés de la théorie ne laissent aucun doute sur la véritable nature du corps obtenu, dont les autres propriétés se confondent d'ailleurs absolument avec celles du camphre monochloré normal.

En résumé, nous nous croyons pleinement autorisé, d'après l'ensemble des propriétés physiques signalées, d'après cette action de la potasse alcoolique, à voir entre nos deux camphres monochlorés un cas d'isomérisie physique, l'analogie des propriétés chimiques et le passage de l'un à l'autre ne nous permettant pas de conclure à une différence de constitution chimique.

Cet isomère ne peut être confondu, par exemple, avec le camphre monochloré de Wheeler, qui donne de l'oxycamphre par la potasse alcoolique et est décomposé par le nitrate d'argent à l'ébullition, bien que le point de fusion et le caractère cristallin m'aient fait tout d'abord songer à un rapprochement.

Le corps de Wheeler fond à 95° et cristallise également sous forme indistincte à l'œil nu.

Je suis porté à croire que cet isomère physique est le produit intermédiaire qui précède la formation du camphre dichloré. Je ferai remarquer que son point de fusion en est très voisin. Le camphre dichloré que nous avons découvert fond à 98°, et, chose remarquable, les pouvoirs rotatoires sont identiques $[\alpha]_D^{20} = +57^\circ$. Il semble que, sous l'influence du chlore, s'opère un changement d'orientation moléculaire dans le camphre monochloré normal avant que la deuxième phase de substitution chlorée s'accomplisse.

**Sur quelques dérivés azoïques, par MM. Ch. GIRARD
et A. PABST.**

Dans le cours de nos recherches sur les dérivés diazoïques, nous avons obtenu un certain nombre de combinaisons nouvelles que nous avons examinées au point de vue des propriétés colorantes, et qui peuvent présenter quelque intérêt.

Le dérivé diazoïque de l'acide sulfanilique, donne, comme on le sait, des jaunes avec la diméthylaniline, la résorcine et l' α -naphтол, des oranges avec le 6-naphтол et la diphenylamine. La méthylrésorcine produit également un jaune orange. En combinant l'acide diazophényl-sulfureux avec l'acide pyrogallol-sulfureux, on obtient un orange foncé un peu faux, transparent, et qui ne couvre pas la fibre.

Le crésylol donne de même un orange.

Avec la méthyldiphénylamine nous avons eu un bel orange foncé peu différent de celui qui dérive de la diphenylamine; la méthyldixylidine donne un orange ponceau et la méthyldinaphtylamine un orange rouge.

L'acide naphtylamine-sulfureux fournit de même un dérivé diazoïque, qui avec la méthyldiphénylamine produit un rouge ponceau. On obtient des nuances analogues avec la benzyldiphénylamine, la dixylidine, la méthyldixylidine, la dinaphtylamine, la crésylnaphtylamine, la méthyldinaphtylamine, l'éthyldicrésylamine liquide ou solide et l'amylidiphénylamine; ces nuances varient du rouge ponceau au rouge cramoisi.

Le diazodinitrophénol, obtenu avec l'acide picramique, donne avec la résorcine un rouge grenat, qui passe assez rapidement au marron, en se décomposant probablement; la solution ammoniacale est rouge-grenat et teint les fibres en marron rougeâtre.

Avec la méthylrésorcine on a un rouge-grenat assez beau : avec le sulfoconjugué de la diméthylrésorcine, un brun-rouge.

Le phénol donne un orange un brun terne ; le méthylnaphtol, un violet ; l'amidoazonaphthaline un brun intense, et l'acide gallique, un brun jaune fort beau.

La céruléine se combine assez difficilement : on a un vert sale et avec l'éosine, un beau brun.

L'alizarine-sulfite de sodium nous a fourni un brun-vert un peu dichroïque ; de même le rosaniline-sulfite un brun-grenat également dichroïque ; et l'anthraquinone-sulfite un brun-vert, à peu près le vert-olive.

L'acide phtalique et la phtalimide donnent un brun-jaune terne et transparent. La méthyldiphénylamine produit en liqueur alcaline un brun-orange ; en présence d'acide acétique on a un brun mordoré.

Avec l'oximidonaphtol, nous avons obtenu un brun fort beau.

Enfin l'acide picrique et l'acide picramique nous ont fourni des oranges bruns, sales et transparents.

On ne peut encore tirer de conclusion générale de ces recherches ; cependant on peut remarquer que les corps azoïques sont d'autant moins colorants que leur molécule est plus symétrique ; que l'introduction d'un groupement sulfoconjugué fait virer la couleur au jaune orange, et que les additions de méthyle dans la fonction phénolique ou amidée pousse légèrement la nuance vers le rouge.

Correspondance suédoise de M. P.-T. CLÈVE.

Sur le poids atomique de l'yttrium ; par M. P.-T. CLÈVE.

C'est en 1872 que j'ai déterminé le poids atomique de l'yttrium par la synthèse du sulfate, à partir de l'yttria la plus pure que j'aie pu obtenir à cette époque, en adoptant la méthode de décomposition partielle des azotates. On ne connaissait pas alors la terbine, terre qui ne possède pas de spectre d'absorption et dont le poids atomique est plus élevé que celui de l'yttria. L'absence de raies d'absorption qu'on considérerait comme dénotant la pureté de l'yttria, est devenue un critérium insuffisant depuis la découverte de la terbine.

La méthode de décomposition partielle des azotates ne donne pas de bons résultats lorsqu'il s'agit de séparer l'yttria de la terbine. Les procédés de séparation, basés sur la faible solubilité du

formiate et du sulfate double potassique de la terbine sont inapplicables à la séparation de faibles quantités de terbine et d'yttria. Par contre, la précipitation partielle de la solution des azotates conduit au but, quoique très lentement.

En soumettant de l'yttria presque pure à plusieurs séries de fractionnements de son azotate au moyen de l'acide oxalique, et en déterminant le poids moléculaire des diverses fractions, j'ai obtenu, vers la fin, une petite quantité d'yttria dont le poids moléculaire était constant. Je l'ai divisée, à l'aide de l'acide oxalique, en quatre fractions qui ont donné un sulfate renfermant sensiblement la même quantité d'yttria. Outre ces quatre déterminations, qui portent les numéros I à IV, j'ai fait huit autres déterminations, soit douze en tout, qui ont fourni les résultats consignés dans le tableau suivant :

N°	Y ² O ³	Y ² SO ⁴	Y ² O ³ en centièmes
I	0,8786	1,8113	48,507
II	0,8863	1,7234	48,526
III	0,8906	1,8364	48,497
IV	0,7102	1,4615	48,494
V	0,7372	1,5191	48,519
VI	0,9724	2,0047	48,505
VII	0,9308	1,9197	48,487
VIII	0,8341	1,7304	48,483
IX	1,0224	2,4073	48,517
X	0,9384	1,9311	48,519
XI	0,9744	2,0093	48,494
XII	1,5311	3,1586	48,484

Le sulfate d'yttrium contient donc 48,503 % de Y²O³ (moyenne de ces diverses déterminations). L'erreur probable est de $\pm 0,0029$ *. Si l'on admet, pour l'oxygène, le poids atomique 15,9633 ($\pm 0,0035$), et pour le soufre le nombre 31,984 ($\pm 0,012$) **, le poids atomique de l'yttrium devient 88,9 ($\pm 0,027$).

En prenant SO³ égal à 80, on obtient pour Y^m le nombre 89,02. On peut donc adopter, pour le poids atomique de l'yttrium, le nombre rond 89.

* C'est par erreur qu'on indique 0,00029 dans la note des *Comptes rendus*, t. 95, p. 1223.

** Clarke. *A recalculation of the atomic weights*. Washington, 1882, p. 8 et 38.

Mes déterminations de 1872 avaient conduit au poids atomique 89,485.

L'yttria pure est parfaitement blanche sans trace de teinte jaune.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'acide dibromosuccinique provenant de l'acide diamidosuccinique ; par M. Ad. CLAUS (1).

Dans la préparation de l'éther diéthylique de l'acide dibromosuccinique, d'après la méthode de M. Kekulé, on obtient comme produit secondaire des quantités notables d'un corps fusible à 275° ; cette substance est constituée par l'éther monoéthylique de l'acide dibromosuccinique.

Cet éther acide est facilement soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther et cristallise dans ces dissolvants en tables incolores, fusibles à 275°. Chauffé en vase clos avec de l'alcool saturé de HCl, il se transforme en éther diéthylique, fusible à 59°.

Le sel de potassium $C^2H^2Br^2 \begin{smallmatrix} CO^2C^2H^5 \\ CO^2K \end{smallmatrix} + 1 \frac{1}{2} H^2O$, se prépare en mélangeant des solutions alcooliques d'éther acide et d'hydrate de potassium. Il est soluble dans l'eau. Le sel de sodium cristallise avec 2 molécules d'eau ; il ressemble au précédent. Le sel d'argent est peu soluble dans l'eau ; il est décomposé par l'eau bouillante.

L'ammoniaque décompose l'éther monoéthylique de l'acide dibromosuccinique ; le groupe éthoxyle est remplacé par l'amide, et on obtient du dibromosuccinanate d'ammonium ; l'acide libre n'a pas pu être isolé.

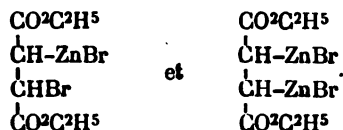
L'éther monométhylique $C^2H^2Br^2 \begin{smallmatrix} CO^2CH^3 \\ CO^2H \end{smallmatrix}$ s'obtient comme le corps éthylé correspondant ; il cristallise en cubes, et se décompose à 245°. Le sel de sodium forme de longues aiguilles, qui contiennent 4 molécules d'eau de cristallisation.

Le dibromosuccinate d'éthyle - méthyle $C^2H^2Br^2 \begin{smallmatrix} CO^2CH^3 \\ CO^2C^2H^5 \end{smallmatrix}$

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 15, 1844.

s'obtient en chauffant en vase clos l'éther monoéthylique avec de l'alcool méthylique saturé de HCl. Il forme des cristaux doués d'un éclat vitreux, fusibles à 62,5°.

L'auteur a essayé en vain de préparer de l'acide diéthylsuccinique au moyen du dibromosuccinate d'éthyle, en faisant agir sur ce corps le bromure d'éthyle en présence de zinc ou de sodium. En employant le zinc, on obtient un sirop jaune, doué d'une odeur pénétrante, qui est probablement un mélange des deux corps :



Ces corps n'échangent pas le reste (ZnBr) contre de l'éthyle, lorsqu'on les chauffe en vase clos avec du $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$; sous l'action d'une température élevée, ils donnent de l'acide fumarique. On réalise cette décomposition d'une manière quantitative, en chauffant le corps sirupeux avec de la potasse ou de l'acide chlorhydrique : 5 grammes d'éther dibromosuccinique donnent ainsi 1^{er},9 d'acide fumarique brut (théorie 2^{er},04).

L'auteur réfute ensuite les assertions de M. Lehrfeld (t. 37, p. 123), relatives à l'action de l'ammoniaque sur l'acide dibromosuccinique. Dans la préparation de l'acide diamidosuccinique, il est nécessaire d'opérer la décomposition de ses sels par HCl très dilué, qu'on ajoute goutte à goutte à la dissolution saline sur laquelle surnage de l'éther. Ce dernier, en s'emparant immédiatement de l'acide diamidosuccinique mis en liberté, le soustrait à l'action décomposante de l'acide chlorhydrique, qui le transforme en une masse floconneuse, blanche, insoluble dans l'éther, formée probablement par l'union de plusieurs molécules d'acide diamidosuccinique avec élimination d'ammoniaque.

En faisant agir l'ammoniaque alcoolique sur l'acide dibromosuccinique libre, on obtient un mélange d'acide dibromé inaltéré, d'acide diamidé, et d'acide *bromamidosuccinique*; on isole ce dernier par précipitation fractionnée du sel d'argent; il est contenu dans les portions moyennes.

Le sel d'argent, $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}(\text{AzH}^2)(\text{CO}^2\text{Ag})^2$, forme une poudre blanche, cristalline.

L'acide libre est facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et cristallise en aiguilles groupées, fusibles à 140°. G. DE B.

Action de l'acide thio-acétique sur le sulfocyanate d'éthyle;
par M. M. CHANLAROFF (1).

On chauffe à l'ébullition pendant 10-15 minutes un mélange en proportions moléculaires de sulfocyanate d'éthyle et d'acide thio-acétique: le tout se prend par le refroidissement en une masse d'aiguilles jaunes, fusibles à 122-123°, qui constituent l'*acétyl-dithiocarbamate d'éthyle* $\text{CS} \begin{cases} \text{AzH.C}^2\text{H}^3\text{O} \\ \text{SC}^2\text{H}^5 \end{cases}$.

Ce corps est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide; il se dissout à froid dans l'eau de baryte et en est reprécipité par l'acide chlorhydrique. La distillation le dédouble en ses deux générateurs. La potasse alcoolique et l'eau de baryte à l'ébullition le décomposent en mercaptan et acide sulfocyanique. L'acide chlorhydrique dilué le détruit à la température du bain-marie, avec formation de mercaptan et de dithiocarbamate d'éthyle. Traité par le nitrate d'argent ammoniacal, il fournit un sel jaune que l'on n'a pas pu purifier.

AD. F.

Sur la cyanéthine et sur quelques bases nouvelles qui en dérivent (second mémoire); par M. E. von MEYER (2).

L'auteur a précédemment décrit un certain nombre de bases dérivées de la cyanéthine (*Voy.* t. 36, p. 332); il continue aujourd'hui l'étude de ces corps.

Cyanoconicine $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{Az}^2$. — Cette base est un liquide oléagineux, incolore, bouillant à 203-204°; densité, 0,93. Elle se combine au chlorure mercurique pour fournir des aiguilles blanches fusibles à 90°, très peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, ayant pour composition $\text{HgCl}^2.\text{C}^9\text{H}^{14}\text{Az}^2 + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$. La cyanoconicine forme avec le chlorure d'acétyle une combinaison instable, $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{Az}^2.\text{C}^2\text{H}^3\text{OCl}$, cristallisée en aiguilles.

Chauffée à 160° avec de l'iodure d'éthyle, elle fournit une nouvelle base dont le chloroplatinate $(\text{C}^9\text{H}^{13}.\text{C}^2\text{H}^5.\text{Az}^2.\text{HCl})^2\text{PtCl}^4$ est en prismes jaunes assez solubles dans l'eau.

Traitée par le zinc et l'acide chlorhydrique, elle se transforme en un dérivé ayant pour composition $\text{ZnCl}^2.\text{C}^{10}\text{H}^{30}\text{Az}^4.2\text{HCl}$.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1987.

(2) *Journal für praktische Chemie* (3), t. 26, p. 337 à 367.

Sous l'action de l'eau de brome, elle donne une combinaison cristallisée, instable, $C^9H^{14}Az^2.HBr.Br^2$, qui perd du brome à l'air, et qui se transforme par l'ammoniaque en un liquide huileux de composition $C^9H^{13}BrAz^2$.

Cyanéthine.— Traitée en solution acétique par l'acide azoteux, la cyanéthine se transforme, avec dégagement d'azote, en oxycyanoconicine $C^9H^{14}Az^2O$. Chauffée à 160° avec de l'iodure de méthyle, la cyanéthine donne de la méthylcyanéthine $C^9H^{14}(CH^3)Az^3$, fusible à 74° et bouillant à $257-258^\circ$. Cette base est soluble dans l'eau; elle déplace de leurs sels l'ammoniaque et la plupart des métaux; elle se combine avec le nitrate d'argent pour donner des aiguilles blanches, solubles dans l'eau chaude, de formule $C^{10}H^{17}Az^3.AzO^3Ag$; enfin chauffée à 150° avec de l'acide chlorhydrique, elle donne de la méthylamine et de l'oxycyanoconicine.

L'éthylcyanéthine s'obtient comme la méthylcyanéthine et jouit des mêmes propriétés; elle fond à 45° et bout à $259-261^\circ$.

Méthylloxycyanoconicine $C^9H^{13}(CH^3)Az^2O$. — L'iodure d'éthyle et l'oxycyanoconicine s'unissent à 150° en donnant des cristaux blancs brillants qui sont l'iodhydrate de méthylloxycyanoconicine. La base elle-même est en aiguilles blanches, fusibles à $76^\circ,5$, très solubles dans l'eau; elle bout à $275-276^\circ$. Elle forme avec le chlorure mercurique une combinaison cristallisée en aiguilles blanches, $HgCl^2(C^9H^{13}.CH^3.Az^2O) + \frac{1}{2}H^2O$. Son chloroplatinate est en prismes jaunes orthorhombiques $(C^9H^{13}.CH^3.Az^2O.HCl)^2PtCl^4$.

Ethylcyanoconicine $C^9H^{13}(C^2H^5)Az^2O$. — On l'obtient par l'action de l'iodure de méthyle sur l'oxycyanoconicine à 160° . Elle fond à 43° et bout à $267-268^\circ$. Elle se comporte comme la méthyl-oxycyanoconicine et fournit comme elle un chloroplatinate et une combinaison mercurique cristallisés. Cette base est isomérique avec l'oxéthylcyanoconicine (décrite t. 36, p. 334).

Ethylène-oxycyanoconicine $(C^9H^{13}Az^2O)^2C^2H^4$. — Cette base se produit par l'action du bromure d'éthylène sur l'oxycyanoconicine à 170° . Elle cristallise en aiguilles fusibles à $153^\circ,5$, très peu solubles dans l'eau. Son chloroplatinate $(C^9H^{13}Az^2O)^2C^2H^4(HCl)^2PtCl^4$ est en prismes clinorhombiques, peu solubles dans l'eau.

Action du brome sur la cyanéthine. — On dissout la cyanéthine dans 5-6 fois son poids d'acide sulfurique dilué, et on ajoute par petites portions 2 atomes de brome en chauffant doucement: il se forme un liquide oléagineux, lourd, qu'on extrait par l'éther. Le liquide aqueux renferme après l'épuisement par l'éther de l'acide

propionique et AzH^3 . La solution éthérée abandonne par évaporation le *bromhydrate de bromocyanéthine*, $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{BrAz}^3.\text{HBr}$, en prismes orthorhombiques, peu solubles dans l'eau. La base elle-même est en aiguilles ou en prismes fusibles à $152-153^\circ$. Sous l'action de l'hydrogène naissant (zinc et acide chlorhydrique) elle régénère la cyanéthine. Traitée par l'acide nitreux en solution acétique, elle fournit la bromoxycyanéthine $\text{C}^9\text{H}^{13}\text{BrAz}^2\text{O}$, en aiguilles fusibles à 172° , solubles dans l'alcool chaud; enfin, elle donne par le nitrate d'argent ammoniacal une combinaison $\text{C}^9\text{H}^{12}\text{BrAz}^2\text{AgO}$, amorphe et instable.

Si l'on distille le produit brut de l'action du brome sur la cyanéthine, il se décompose entièrement; si on le traite par la potasse, il s'y dissout avec formation de bromure, de propionate et d'iso-adipate de potassium. Sous l'action de l'ammoniaque aqueuse, ce produit fournit de l'acide iso-adipique $\text{C}^4\text{H}^8(\text{COAzH}^2)^2$.

L'acide iso-adipique régénéré de cette amide a été trouvé identique avec l'acide diméthylsuccinique (β -butylènedicarbonique) de MM. Otto et Beckurts.

Action du brome et de la potasse sur l'oxycyanoconicine. — Le brome réagit sur la base en solution alcaline en donnant un produit incolore qui se décompose par la distillation en aldéhyde et en acides acétique et propionique.

La potasse fondante détruit l'oxycyanoconicine avec formation d'ammoniaque, d'acétate, de propionate et de cyanure de potassium.

L'auteur croit pouvoir conclure des nouveaux résultats qu'il a obtenus, ainsi que de ceux qu'il avait précédemment publiés, que la cyanéthine et l'oxycyanoconicine renferment toutes deux un groupement d'imide, et qu'on peut provisoirement les formuler ainsi :

Cyanéthine $\text{C}^9\text{H}^{12}\text{Az}(\text{AzH})(\text{AzH}^2)$

Oxycyanoconicine $\text{C}^9\text{H}^{12}\text{Az}(\text{AzH})(\text{OH})$

le radical $\text{C}^9\text{H}^{12}\text{Az}$ devant d'ailleurs renfermer le noyau de l'acide diméthylsuccinique

$$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}^3)\text{C} \\ | \\ \text{CH}(\text{CH}^3)\text{C} \end{array}$$

AD. F.

Sur la formation de phénylxanthogénamide (phénylsulfuréthane); par M. E. BAMBERGER (1).

L'auteur a précédemment annoncé (t. 37, p. 515) qu'on obtient des combinaisons cristallisées lorsqu'on fait bouillir le phényl-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2164.

sénévol avec une amide et de l'alcool à 50 %, ou qu'on abandonne un tel mélange à la température ordinaire pendant deux à trois mois. Il a constaté depuis que les cristaux obtenus dans ces réactions sont un seul et même corps, la phénylxanthogénamide, formée par la combinaison du phénylsénévol avec l'alcool, sans que l'amide ait pris part à la réaction.

La phénylxanthogénamide se forme aussi quand on fait réagir le carbonate de guanidine sur le phénylsénévol en solution alcoolique.

AD. F.

Action de l'hydrogène naissant sur le pyrrol;
par MM. G. - L. CIAMICIAN et M. DENNSTEDT (1).

On chauffe pendant plusieurs heures au réfrigérant ascendant un mélange de pyrrol, de poudre de zinc et d'acide acétique d'une densité de 1,02. Le produit de la réaction est distillé dans un courant de vapeur d'eau pour éliminer le pyrrol non attaqué; on précipite ensuite le zinc par l'acide sulfhydrique, on filtre et on concentre le liquide après addition d'acide chlorhydrique; puis on sursature par la potasse et on distille dans un courant de vapeur d'eau. Il passe une base qui reste en solution dans l'eau: on l'isole en saturant par l'acide chlorhydrique, évaporant à sec, décomposant par la potasse, distillant de nouveau, séchant le produit sur la potasse fondue, et enfin distillant une dernière fois. Le corps ainsi obtenu, et qui n'est autre que le *dihydropyrrol* C^4H^7Az , bout à 90-91° (corr.) sous la pression de 760^{mm},5. C'est un liquide fortement alcalin, incolore, très soluble dans l'eau, et doué d'une odeur ammoniacale; il donne avec le chloroforme et la potasse la réaction des carbylamines.

Le *chloroplatinate* $(C^4H^7Az.HCl)^2PtCl^4$ est en cristaux orangés, très solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide.

AD. F.

Sur l'isodurool, les acides isoduryliques, et sur une troisième triméthylbenzine; par M. Oscar JACOBSEN (2).

L'auteur a obtenu une troisième triméthylbenzine en distillant avec de la chaux un nouvel acide isodurylique qui se forme pendant l'oxydation de l'isodurool.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1831.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1853.

Isodurool, $C^6H^2(CH^3)^4$. — On fait agir le chlorure de méthyle sur le mésitylène, en présence de chlorure d'aluminium; on soumet à la distillation fractionnée, et on recueille le produit distillant de 195 à 198°; l'isodurool impur est transformé en acide isodurool-sulfureux et en sulfamide, qu'on décompose par l'acide chlorhydrique à 200°. L'isodurool pur bout à 195° et ne se solidifie pas à — 20°.

Isodurool dibromé, $C^6Br^2(CH^3)^4$. — Se forme lorsqu'on traite l'hydrocarbure par un excès de brome, en présence d'un peu d'iode. Ce corps, insoluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'alcool chaud, cristallise en longues et fines aiguilles, fusibles à 209°.

Isodurool dinitré, $C^6(AzO^2)^2(CH^3)^4$. — On introduit l'isodurool pur dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant; ce corps, peu soluble dans l'alcool froid, cristallise en petits prismes fusibles à 156°.

Acide isodurool-sulfonique, $C^6H.SO^3H(CH^3)^4 + 2H^2O$. — On dissout l'isodurool à la température de 100-120° dans l'acide sulfurique concentré. En ajoutant la quantité d'eau nécessaire, on obtient de belles lames ou tables qu'on dessèche sur des plaques poreuses. Le sel *barytique* cristallise dans l'eau chaude sous la forme de prismes réunis en étoiles: 100 parties d'eau à 15° n'en dissolvent que 0,57 parties. Le sel *sodique* est anhydre et relativement peu soluble dans l'eau froide.

Isoduroolsulfamide, $C^6H(CH^3)^4.SO^3AzH^2$. — On la prépare en traitant par l'ammoniaque le chlorure de l'acide sulfonique; ce corps, très soluble dans l'alcool et très peu dans l'eau bouillante, peut être cristallisé dans l'eau ou dans l'alcool étendu; il se présente sous la forme d'aiguilles fusibles à 118°.

Isoduréol, $C^6H(CH^3)^4.OH$. — On l'obtient en fondant avec la potasse caustique le sel sodique de l'acide isodurool-sulfonique; c'est une masse cristalline, fusible à 108°, douée d'une légère odeur de phénol, mais dont la solution aqueuse ne donne aucune coloration avec le perchlorure de fer.

En prolongeant la fusion avec la potasse, ce corps s'oxyde, et se transforme en un acide oxyisodurylique distillant avec la vapeur d'eau et donnant une coloration bleue avec le perchlorure de fer.

ACIDES ISODURYLIQUES $C^6H^2(CH^3)^3.CO^2H$. — Lorsqu'on fait bouillir pendant 24 heures au réfrigérant ascendant 15 grammes d'isodurool, 650^{cc} d'eau et 120^{cc} d'acide nitrique ($d = 1,4$), on ob-

tient un mélange des trois acides isomères possibles, qu'on sépare d'abord des produits nitrés formés et qui distillent avec la vapeur d'eau. Quant à la séparation des trois acides α , β , et γ -isoduryliques, elle repose sur la méthode suivante : on fait le sel de baryum des trois acides ; le sel de l'acide α -isodurylique cristallise seul ; les sels des deux autres acides restent dans les eaux-mères, qu'on précipite par l'acide chlorhydrique. Le mélange des deux acides est alors cristallisé dans l'éther de pétrole, où l'acide β est le moins soluble ; l'acide γ qui se trouve dans le liquide séparé est très susceptible de surfusion. Le produit finalement obtenu est de nouveau transformé en sel calcique et séparé ainsi de petites quantités d'acide β , dont le sel est aussi moins soluble.

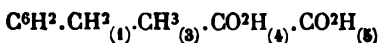
Acide α -isodurylique. — Cet acide, fusible à 215-216° a déjà été décrit par M. Bielefeld (t. 34, p. 692.)

Acide β -isodurylique. — Se présente sous la forme de prismes de 2-3^{mm} de longueur et fusibles à 151° ; il distille sans décomposition. Le sel calcique est peu soluble, et sert, comme on l'a vu, à la séparation de l'acide γ -isodurylique.

Acide γ -isodurylique. — Cet acide est précipité à l'état huileux des dissolutions chaudes de ses sels ; on l'obtient, sous forme d'aiguilles fusibles à 84-85°, lorsqu'on additionne d'eau froide une dissolution alcoolique étendue. Il est soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Le sel de calcium seul cristallise ; les sels de baryum et de potassium sont amorphes.

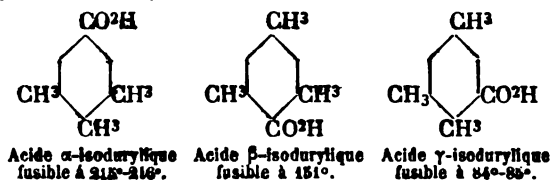
Lorsqu'on oxyde l'isodurool par l'acide nitrique étendu, les trois isomères se forment en proportions à peu près égales. Pour préparer les acides β et γ -isoduryliques seuls, une autre méthode se recommande, qui permet d'éviter la formation de l'acide α . On oxyde à 60-80° l'isoduroolsulfamide en solution alcaline par le permanganate. Le mélange des deux acides formés constitue une huile incolore, plus dense que l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, qu'on chauffe à 170-180° avec l'acide chlorhydrique concentré. Les acides isoduryliques sont alors séparés comme ci-dessus.

Lorsqu'on soumet le mélange des deux derniers isomères à une oxydation ultérieure, par le permanganate en solution alcaline, on obtient un acide bibasique, l'acide isocumidinique



fusible à 278-280°, qui fournit le métaxylène quand on le distille avec un excès de chaux.

C'est à l'aide de cette réaction, qui permet d'obtenir l'hydrocarbure par le départ de CO^2 , que l'auteur a déterminé la constitution des trois acides isoduryliques, qui peut être exprimée par le schéma suivant :



L'acide β -isodurylique fournit, en effet, le mésitylène, caractérisé par la préparation de son dérivé trinitré. L'acide γ -isodurylique fournit le pseudocumène dont la constitution est également connue. Quant à l'acide α -isodurylique, il fournit un nouvel hydrocarbure, l'hémellithol, qui n'est autre que la troisième triméthylbenzine. L'auteur a étudié cet hydrocarbure et ses dérivés.

Hémellithol, $\text{C}^6\text{H}^3.\text{CH}^3_{(1)}.\text{CH}^3_{(2)}.\text{CH}^3_{(3)}$. — Le produit pur se prépare en décomposant à 200° la sulfamide par l'acide chlorhydrique ; il bout à 168-170° et ne se solidifie pas à -15°.

Le dérivé *tribromé* est peu soluble dans l'alcool, où il cristallise sous la forme de belles aiguilles fusibles à 245°.

En chauffant l'hémellithol avec l'acide sulfurique ordinaire, on n'obtient qu'un seul acide sulfonique, qui cristallise en tables ou en lames faciles à caractériser.

L'*hémellitholsulfamide* est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool froids, et cristallise en aiguilles ou en prismes fusibles à 196°.

Dans ses recherches précédentes sur le cumène, l'auteur a soigneusement étudié les sulfamides obtenues et croit pouvoir affirmer que la troisième triméthylbenzine fait complètement défaut dans les produits de la distillation de la houille. H. C.

Sur quelques dérivés des trois xylènes isomériques ;
par MM. B. RADZISZEWSKI et P. WISPEK (1).

DÉRIVÉS DU PARAXYLÈNE.

Le paraxylène employé a été préparé au moyen de la paradi-bromobenzine et en refroidissant le mélange obtenu.

Bromure de paraxylyle $\text{C}^6\text{H}^4 < \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^2\text{Br} \end{matrix}$. — Il s'obtient par l'ac-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1743.

tion du brome en vapeur sur le paraxylène bouillant. Purifié par distillation, il se présente à l'état de longues aiguilles incolores, fusibles à 31°, bouillant à 218-120°, sous la pression de 740^{mm}. Ce corps est très soluble dans l'éther bouillant et dans le chloroforme ; il se dépose de sa solution alcoolique sous la forme d'un liquide incolore, incristallisable ; il possède une odeur aromatique pénétrante.

Bromure de paraxylène $C^6H^4(CH^3Br)^2$. — Produit accessoire de la préparation du corps précédent ; purifié par distillation et par cristallisation fractionnée dans l'éther ou dans le chloroforme bouillants, il se présente à l'état de prismes plats, incolores, fusibles à 140°, bouillant à 240-250°.

Acide paratoluilacétique, $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CH^3 \\ \diagdown \\ CH^2CO^2H \end{smallmatrix}$. — Ce corps, obtenu par l'action du cyanure de potassium sur le bromure de paraxyle et la décomposition du nitrile formé par l'hydrate de potasse, se présente à l'état d'aiguilles incolores, fusibles à 89°. Il est assez soluble dans l'eau chaude, qui le laisse déposer en lamelles brillantes.

Le sel d'argent cristallise dans l'eau chaude en fines aiguilles ; les sels de plomb, de cuivre et de fer sont des précipités blanc, vert et orangé ; le sel de calcium cristallise en groupes étoilés d'aiguilles brillantes ; il contient 3H²O, qu'il perd peu à peu dans l'air sec.

Éther paraxyléthylque, $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CH^3 \\ \diagdown \\ CH^2 \end{smallmatrix} . OC^2H^5$. — Ce composé se prépare en faisant bouillir le bromure de paraxyle avec de la potasse alcoolique. C'est un liquide incolore, analogue à l'alcool benzylique, doué d'une odeur agréable ; sa densité à 17° est 0,9304 ; il bout à 203°.

DÉRIVÉS DU MÉTAXYLÈNE.

Le métaxylène employé se sépare du mélange des trois xylènes par la méthode de Jacobsen.

Bromure de métaxyle, $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CH^3 \\ \diagdown \\ CH^2 \end{smallmatrix} Br$. — Ce corps se prépare comme la combinaison para, mais le composé dibromé se forme en très faible quantité. C'est un liquide incolore, très réfringent, brunissant à l'air, bouillant à 215°, sous la pression de 735^{mm} ; sa densité à 23° est 1,3711.

Bromure de métaxylylène, $C^6H^4(CH^2Br)^2$. — Ce corps cristallise dans le chloroforme en prismes incolores, fusibles à 140-141°, bouillant à 240-250°. Oxydé par l'acide chromique, il fournit de l'acide *isophthalique* pur. Il est très soluble dans le chloroforme chaud, peu soluble dans l'éther bouillant.

Acide métatoluilacétique, $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CH^3 \\ \diagdown \\ CH^2.CO^2H \end{smallmatrix}$. — Aiguilles brillantes, fusibles à 53-54°, très solubles dans l'eau chaude. Les sels sont analogues à ceux de l'acide para.

Éther métaxylyléthylique, $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CH^3 \\ \diagdown \\ CH^2.OC^2H^5 \end{smallmatrix}$. — Liquide incolore, bouillant à 202°, sous la pression de 740^{mm}; sa densité à 17° est 0,9302.

Éther métaxylylacétique, $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CH^3 \\ \diagdown \\ CH^2.O.C^2H^3O \end{smallmatrix}$. — Liquide incolore, doué d'une odeur aromatique, bouillant à 226°.

Alcool métaxylylique, $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CH^3 \\ \diagdown \\ CH^2.OH \end{smallmatrix}$. — Ce corps, obtenu par la saponification de l'éther précédent, est un liquide incolore, bouillant à 215°, sous la pression de 740^{mm}; sa densité à 17° est 0,9157.

DÉRIVÉS DE L'ORTHOXYLÈNE.

L'orthoxylène se prépare synthétiquement au moyen de l'orthobromotoluène.

Bromure d'orthoxylène. — Liquide incolore, bouillant à 216-217°, sous la pression de 742^{mm}; sa densité à 23° est 1,3811.

Bromure d'orthoxylylène. — Ce corps cristallise dans le chloroforme en prismes incolores, fusibles à 143-143°,5. Il bout à 240-250°; il est peu soluble dans l'éther froid.

Acide orthotoluilacétique. — Aiguilles soyeuses, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles à chaud, fusibles à 85,5-86°. Par oxydation, il fournit de l'acide phtalique.

Le sel de calcium contient 4H²O.

A. FB.

Réduction de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque;
par MM. P. FRIEDLÉNDER et R. HENRIQUES (1).

Anthranile. — On dissout l'aldéhyde orthonitrobenzoïque dans deux à trois fois son poids d'acide acétique cristallisable, puis on

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2105.

ajoute de l'étain : le liquide s'échauffe spontanément au point d'entrer en ébullition. La réduction terminée, on étend d'eau, on neutralise exactement par le carbonate de sodium, et on distille dans un courant de vapeur d'eau : il passe un liquide huileux, ayant pour formule C^7H^5AzO , et que les auteurs appellent *anthranile*. C'est un liquide incolore, très mobile, soluble dans les dissolvants ordinaires, peu soluble dans l'eau bouillante ; il bout avec décomposition à $210-215^\circ$; à l'air et à la lumière, il se transforme lentement en produits résineux noirs. Ce corps présente de très faibles propriétés basiques ; il se dissout dans les acides, et est reprecipité de ces solutions par l'eau ; il ne donne pas avec les acides de sels cristallisables ; son chloroplatinate est instable ; il réduit à une douce chaleur les sels d'or et d'argent. Il forme avec le chlorure mercurique une combinaison cristallisée en aiguilles incolores, très solubles dans l'alcool et dans l'eau chaude, insolubles dans l'eau froide, ayant pour formule $C^7H^5AzO + HgCl^2$, et qui fondent en se décomposant à 174° ; il forme des combinaisons analogues avec les chlorures de zinc et de calcium. Chauffé avec de l'eau à 130° , l'anthranile donne de l'acide anthranilique ; l'anhydride acétique le transforme à froid en acide acétylanthranilique. On doit d'après cela envisager l'anthranile comme un anhydride de l'acide anthranilique.

Alcool orthoamidobenzylque $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CH^2OH \\ AzH^2 \end{smallmatrix}$. — Ce corps se produit par la réduction de l'anthranile au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique à froid et en solution alcoolique ; on l'isole en épuisant par le chloroforme le produit de la réaction préalablement neutralisé par la soude. Il se présente en cristaux fusibles à 82° , très solubles dans l'alcool, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique cristallisable, assez solubles dans l'eau et dans l'éther, insolubles dans la ligroïne. Abandonné à l'air, ce corps se colore lentement en brun. Il forme avec les acides minéraux des sels cristallisés. Son chloroplatinate est assez soluble dans l'eau.

AD. F.

Sur les acides bromoquinoléine-sulfonés ; par M. W. LA COSTE (1).

On fait tomber la bromoquinoléine goutte à goutte dans 5 fois son poids d'acide sulfurique fumant et chaud, et l'on a soin d'agi-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1910.

ter constamment. A la fin de l'opération, il est bon de chauffer pendant un certain temps entre 130 et 150°. On laisse refroidir, puis on verse dans un excès d'eau; il se forme au bout d'un temps plus ou moins long, un précipité lourd, pulvérulent et cristallin, qui renferme deux acides sulfoconjugués isomères. On les sépare au moyen des sels potassiques dont la solubilité dans l'eau est très différente. A cet effet, on introduit le mélange des deux acides dans une solution chaude de carbonate de potassium. Par le refroidissement, il se dépose d'abord un sel cristallisé en petits prismes; on évapore la solution, on laisse refroidir, on filtre pour séparer quelques cristaux qui se déposent encore, enfin on abandonne à l'évaporation libre. Le second sel de potassium ne se sépare que lorsqu'on a fortement concentré la même solution. L'auteur désigne par la lettre α l'acide du sel moins soluble, l'acide du dernier sel déposé étant représenté par la lettre β .

Acide α -bromoquinoléine-sulfoné $C^9H^5BrAz.SO^2.OH(Az_{(1)}Br_{(1)})$.

— On l'isole par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sel de potassium. Repris par l'eau bouillante, il cristallise en courtes aiguilles brillantes et fines; il est à peine soluble dans l'eau et dans l'alcool. Les sels de potassium et d'ammonium présentant les réactions suivantes :

Le *chlorure de baryum* donne un précipité gélatineux transparent d'abord, puis devenant blanc et opaque, et peu soluble dans l'eau chaude.

Le *chlorure de calcium* ne donne pas de précipité. En évaporant la solution, on obtient le *sel de calcium* cristallisé en fines aiguilles.

Le *sulfate de magnésium* ne donne pas de précipité. Le *sel de magnésium* est en paillettes grandes et minces, ou en prismes transparents et striés.

Le *sulfate de zinc* fournit un précipité cristallin peu soluble dans l'eau bouillante. Le *sel de zinc* constitue de petites aiguilles courtes et transparentes.

Le *chlorure de manganèse* détermine la formation de petites aiguilles jaunâtres.

Le *sulfate ferreux* fournit un précipité jaune cristallin.

Le *perchlorure de fer* donne un précipité brun également cristallin.

Sulfate de nickel et nitrate de cobalt : précipité verdâtre ou rougeâtre, d'apparence cristalline.

Acétate de plomb : précipité floconneux, peu soluble dans l'eau bouillante, cristallisant en petits mamelons.

Sublimé corrosif : précipité vert blanchâtre pulvérulent et cristallin, à peine soluble dans l'eau bouillante, se déposant en croûtes cristallines.

Nitrate d'argent : précipité blanc assez peu altérable à la lumière, se dissolvant difficilement dans l'eau bouillante, cristallisant en paillettes microscopiques ou en courtes et fines aiguilles.

L'auteur décrit les principaux sels de l'acide α :

Sel de potassium $C^9H^5AzBr.SO^3K$; il cristallise en petits prismes striés formés d'aiguilles accolées les unes aux autres. Une partie de ce sel se dissout dans 73 parties d'eau à 17° et dans 14,6 parties d'eau bouillante. Le sel décrépète lorsqu'on le chauffe, et se décompose en bromure et sulfate de potassium.

Le sel d'ammonium cristallise en fines aiguilles allongées. Le sel correspondant de l'acide β n'est que confusément cristallin.

Sel de baryum $(C^9H^5AzBr.SO^3)^2Ba$; il se dissout à peine dans l'eau bouillante.

Sel de magnésium $(C^9H^5AzBr.SO^3)^2Mg + 10H^2O$; il cristallise en paillettes incolores, et perd ses 10 molécules d'eau à $+120^\circ$.

Le sel de zinc $(C^9H^5AzBr.SO^3)^2Zn + 4H^2O$ est en aiguilles minces, brillantes et incolores. Il perd son eau de cristallisation à 120° .

Sel de manganèse $(C^9H^5AzBr.SO^3)^2Mn + 4H^2O$; aiguilles d'un jaune verdâtre, perdant à 120° leur eau de cristallisation, peu solubles dans l'eau froide.

Le sel d'argent, $C^9H^5AzBr.SO^3Ag$, cristallise en aiguilles brillantes, solubles dans un grand excès d'eau bouillante.

Acide β -bromoquinoléine-sulfoné : s'obtient en traitant le sel de potassium par l'acide chlorhydrique ; cristallise avec une molécule d'eau $C^9H^5AzBr.SO^3H + H^2O \dots (Az_{(1)}Br_{(1)})$; il est en petites aiguilles. Il perd son eau de cristallisation à $150-160^\circ$. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante. Ses sels cristallisent mieux que ceux du premier acide et sont également plus solubles.

Si l'on traite une solution neutre de l'acide β par différents sels, on observe les réactions suivantes :

Chlorure de baryum : précipité cristallin, immédiat dans les liqueurs concentrées, se formant lentement dans les liqueurs étendues.

Chlorure de calcium; pas de précipité. Le sel calcique est remarquablement soluble.

Les sulfates de magnésium et de zinc, le chlorure de manganèse, le sulfate ferreux, le perchlorure de fer, le sulfate de nickel, le nitrate de cobalt, l'acétate de plomb, le sulfate de cuivre ne fournissent aucun précipité dans les solutions de concentration moyenne. Au bout d'un temps plus ou moins long on obtient des dépôts cristallins constitués par les sels suivants :

Sels de magnésium, zinc et manganèse, cristaux incolores; *sels ferreux et ferriques*, petites tablettes brunes et transparentes; *sel de nickel*, petits prismes verts; *sel de cobalt*, petits prismes d'un rouge clair; *sel de cuivre*, aiguilles bleues très petites.

Chlorure mercurique; précipité blanc cristallin, soluble dans l'eau bouillante.

Nitrate d'argent; précipité blanc cristallin très soluble dans l'eau bouillante.

β-bromoquinoléine-sulfite de potassium,



tables incolores et transparentes, très solubles dans l'eau bouillante.

Sel de baryum ($\text{C}^9\text{H}^5\text{AzBr}.\text{SO}^3$) $^2\text{Ba} + 2\text{HO}$; petites aiguilles accolées les unes aux autres, peu solubles dans l'eau bouillante.

Sel de magnésium ($\text{C}^9\text{H}^5\text{AzBr}.\text{SO}^3$) $^2\text{Mg} + 9\text{H}^2\text{O}$; petites aiguilles incolores.

Sel de zinc ($\text{C}^9\text{H}^5\text{AzBr}.\text{SO}^3$) $^2\text{Zn} + 9\text{H}^2\text{O}$; tables hexagonales, transparentes, présentant parfois des stries, très solubles dans l'eau.

Le sel de manganèse cristallise avec 6 molécules d'eau, il constitue des tables incolores, très solubles dans l'eau bouillante.

Tous ces sels perdent leur eau de cristallisation à 170-180°.

Sel d'argent, $\text{C}^9\text{H}^5\text{AzBr}.\text{SO}^3\text{Ag}$; aiguilles incolores et brillantes, peu altérables à la lumière.

Les deux acides sulfonés qui viennent d'être étudiés forment des sels bien cristallisés avec l'aniline.

W. G.

Sur la nitrobromo- et l'amidobromoquinoléine;
par M. W. LA COSTE (1).

On fait arriver lentement la base bromée, préparée avec la parabromaniline, dans un mélange de 2 parties d'acide sulfurique

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1918.

concentré et de 1 partie d'acide nitrique fumant. On refroidit, on verse dans un grand excès d'eau froide : une partie de la *nitrobromoquinoléine* se précipite soit en flocons jaunes, soit à l'état cristallin. On neutralise par la soude pour achever la précipitation, on sèche le précipité, puis on le fait bouillir deux fois avec un excès d'alcool additionné de noir animal.

Ainsi préparée, la *nitrobromoquinoléine*, $\text{Az}_4\text{C}^9\text{H}^5 < \begin{smallmatrix} \text{Br}^{(6)} \\ \text{AzO}^2 \end{smallmatrix}$, constitue de longues aiguilles légèrement jaunâtres et brillantes, fusibles à 133° , se sublimant sans décomposition lorsqu'on les chauffe doucement. Elle est très soluble dans l'éther, dans l'alcool bouillant, très peu soluble dans l'alcool froid et dans l'eau chaude. Le *chloroplatinate*, $(\text{C}^9\text{H}^5\text{BrAz}^2\text{O}^2)^2 + \text{PtCl}_4$, est un précipité jaune clair pulvérulent. L'eau bouillante le décompose en ses éléments.

La *nitrobromoquinoléine* possède des propriétés basiques peu marquées. Elle se dissout abondamment dans l'eau chlorhydrique. Cette solution très étendue, traitée par le chlorure de platine, laisse déposer de beaux prismes orangés. Le composé nitré que l'on obtient par l'action de l'acide nitrique sur la *bromoquinoléine* préparée en traitant la *quinoléine* par le brome, est identique avec celui qui vient d'être décrit. La réduction de ce composé fournit l'*amidobromoquinoléine* $\text{C}^9\text{H}^5\text{BrAz}^2\text{AzH}^2 + \text{H}_2\text{O}$. Cette base cristallise en aiguilles ou en prismes semblant appartenir au système clinorhombique, fusibles à 164° , et se décomposant au-dessus de cette température.

L'*amidobromoquinoléine* est une base faible, dont les sels sont d'un rouge intense. L'*azotate*, $\text{C}^9\text{H}^5\text{BrAz}^2\text{H}^2\text{AzO}^3\text{H}$, est en aiguilles brillantes, se décomposant sans fondre. Le *chlorhydrate* constitue de beaux prismes rouges transparents. Le *chloroplatinate* $(\text{C}^9\text{H}^5\text{BrAz}^2\text{HCl})^2 + \text{PtCl}_4$, est en aiguilles microscopiques, peu solubles dans l'eau bouillante qui les décompose avec formation de platine réduit.

L'*acétamidobromoquinoléine*, $\text{C}^9\text{H}^5\text{BrAz}^2\text{Az} < \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{C}^2\text{H}_3\text{O} \end{smallmatrix}$, prend naissance lorsqu'on chauffe en tubes scellés à $140-150^\circ$ la base avec l'anhydride acétique. Ce composé cristallise en fines paillettes incolores et brillantes, fusibles à $104-105^\circ$. Chauffé avec l'acide chlorhydrique étendu, il se convertit en chlorhydrate d'*amidobromoquinoléine*.

W. A.

Sur les oxyquinoléines; par M. Otto FISCHER (1).

Lorsqu'on traite la quinoléine par l'acide sulfurique, on obtient deux acides monosulfonés isomériques, dont l'un constitue le dérivé *ortho*. L'acide *ortho* fournit l'oxyquinoléine fusible à 75-76°. Le second acide, qui est probablement le dérivé *méta*, est plus soluble dans l'eau que le premier. Mais on sépare complètement ces deux acides en préparant leurs sels de chaux. Le sel *ortho* est beaucoup plus difficilement soluble dans l'eau que l'autre sel. Si l'on chauffe un mélange d'acide sulfurique et de quinoléine à 100°, il se forme seulement 3 à 5 % d'acide *métasulfoné*. A 140-150°, il se forme 10 à 15 % du même acide.

L'acide *méta*, très soluble dans l'eau, cristallise en longues et fines aiguilles incolores.

Lorsqu'on veut préparer l'*ortho*oxyquinoléine pure, il n'est pas nécessaire de séparer les deux acides sulfoconjugués, attendu que l'*ortho*oxyquinoléine seule est distillable avec la vapeur d'eau.

La *métaxyquinoléine* est dissoute ensuite dans l'alcool méthylique qui la laisse déposer sous la forme d'aiguilles incolores, douées d'un bel éclat soyeux. Elle se dissout à peine dans l'eau et dans la ligroïne, est très soluble dans l'alcool, la benzine, l'alcool méthylique, presque insoluble dans l'éther. Elle fond vers 230°. A froid, le chlorure ferrique ne produit rien dans sa solution aqueuse; à chaud, une coloration rouge faible se manifeste. Le *chloroplatinate* constitue des prismes d'un brun jaunâtre, brillants, peu solubles dans l'eau. Par l'action de l'iodure de méthyle, la *métaxyquinoléine* se transforme aussi facilement en *quinoanisol* que l'*ortho*oxyquinoléine.

Le *métaquinoanisol* constitue une huile limpide, distillable avec la vapeur d'eau, bouillant à 275°, sous la pression de 720^{mm}, en subissant un commencement de décomposition. Le *chloroplatinate* cristallise en beaux prismes peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude. Le *picrate* est aussi très peu soluble dans l'eau et cristallise en fines aiguilles groupées en faisceaux. L'*oxalate* constitue des aiguilles soyeuses très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *métaquinoanisol* présente plus d'une analogie avec une base en $C^{10}H^9AzO$, dérivée de la quinine, et que MM. Boutlerow et

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1979.

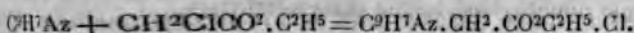
Wischnegradsky ont étudiée il y a quelques années. Cependant les deux composés se distinguent par la solubilité des oxalates. L'oxalate de la base dérivée de la quinine est beaucoup moins soluble.

En terminant, l'auteur fait observer que la distillation de l'*orthoquinoléine-sulfite de sodium* avec le cyanure de potassium, fournit principalement de la *métacyanoquinoléine*. Il est probable qu'à la température très élevée à laquelle on opère, il se fait une transposition moléculaire. L'auteur a toujours obtenu le même résultat en variant autant que possible les conditions de l'expérience.

W. G.

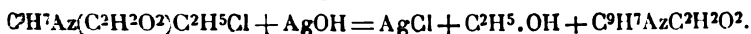
Sur quelques dérivés de la quinoléine ;
par M. O. RHOUSSOPOULOS (1).

L'auteur mélange poids équimoléculaires de quinoléine et de chloracétate d'éthyle, agite fortement, puis laisse reposer le mélange. De beaux cristaux ne tardent pas à se former, d'après la réaction :



On dissout les cristaux dans une petite quantité d'alcool absolu, auquel on ajoute peu à peu un léger excès d'éther absolu. On obtient ainsi de belles aiguilles blanches, groupées en étoiles, qui adhèrent fortement aux parois du cristalliseur. Ces aiguilles, dont la composition est exprimée par la formule brute $C^{13}H^{14}AzO^2Cl$, sont très solubles dans l'eau froide, dans l'eau chaude, assez solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Le chloroplatinate $(C^{13}H^{14}AzO^2Cl)^2PtCl^4$ se présente sous la forme d'aiguilles très fines groupées en faisceaux, ou de gros cristaux d'un jaune d'or.

Lorsqu'on traite le chlorhydrate en question par l'oxyde d'argent, il se forme du chlorure d'argent, de l'alcool, et une quantité notable de *bétaïne quinoléique* :



La *bétaïne de la quinoléine* fond à 171° (non corrigé), se dissout abondamment dans l'eau froide ou chaude, dans l'alcool, est insoluble dans l'éther, et se présente sous la forme de grands et beaux cristaux renfermant une molécule d'eau, $C^{11}H^9AzO^2 + H^2O$. Son chlorhydrate, très soluble dans l'eau, est en épais cristaux blancs

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2006.

et brillants. Le chloroplatinate $(C^{11}H^9AzO^2.HCl)^2PtCl^4$ constitue de longues aiguilles orangées groupées, en étoiles.

L'auteur a employé dans ses expériences la quinoléine de synthèse et celle du goudron de houille.

W. G.

Sur les acides xéronique et pyrocinchonique;
par M. W. ROSER (1).

L'acide xéronique se décompose en acides carbonique et propionique sous l'action du dichromate de potassium en présence d'acide sulfurique, à la température du bain-marie. L'équation est la suivante :



L'acide pyrocinchonique, chauffé pendant 4-5 heures à 180° avec de l'acide iodhydrique, fournit un acide $C^6H^{10}O^4$, cristallisé en prismes microscopiques, fusibles à 190° avec décomposition et dégagement d'eau ; il est probable, d'après cela, que ce dérivé est l'acide diméthylsuccinique dissymétrique.

AD. F.

Contribution à l'étude de l'isomérisie du camphre dibromé;
par M. Th. SWARTS (2).

L' α -dibromocamphre se transforme en β -dibromocamphre lorsqu'on le chauffe en tubes scellés à 120° pendant six heures avec un mélange de tribromure de phosphore et d'acide phosphorique sirupeux, mélange qui dégage à chaud de l'acide bromhydrique.

Le β -dibromocamphre est sans action sur l'hydrate de chloral ; au contraire, l' α -dibromocamphre et le tribromocamphre fournissent avec ce réactif des dérivés liquides.

Le β -dibromocamphre donne par l'acétate d'argent un dérivé acétique cristallisé.

Le tribromocamphre fournit, par l'action de l'hydrogène naissant en solution alcaline, un liquide huileux bouillant à 258-260° ; chauffé avec de l'acide nitrique fumant, il se transforme en un dérivé nitré fusible à 175°.

AD. F.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2012.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2135.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur le bleu d'alizarine soluble; par MM. H. BRUNCK
et C. GRÆBE (1).

Le peu de solubilité du bleu d'alizarine était un obstacle sérieux à l'emploi de cette matière colorante si solide; mais l'usage s'en est fort répandu depuis la découverte de sa combinaison avec le bisulfite de sodium. Ce produit se trouve dans le commerce sous le nom de bleu d'alizarine S. On le prépare de la manière suivante:

Le bleu d'alizarine en pâte, à 10-12 % de matière sèche, est intimement mélangé avec une solution concentrée de bisulfite de sodium ($d = 1,25$), et le mélange est abandonné à lui-même pendant huit à quinze jours. On filtre; le bleu d'alizarine non transformé reste à l'état insoluble; la matière colorante soluble se trouve, au contraire, dans le liquide filtré, et on l'isole par précipitation par le sel marin ou par cristallisation à une température peu élevée.

C'est une poudre rouge-brun, composée de petits cristaux visibles au microscope, qui peut être chauffée à la température de 150° sans décomposition; elle est excessivement soluble dans l'eau, mais peu soluble dans l'alcool à 95 centièmes.

Ce corps est moins stable en dissolution; la décomposition commence à 60°, et le bleu d'alizarine primitif est totalement précipité à l'ébullition.

A la température ordinaire, la combinaison du bleu d'alizarine avec le bisulfite peut être mélangée à une solution d'acétate de chrome, sans qu'il se produise le moindre précipité; mais si l'on chauffe à 60-70°, la laque de chrome du bleu d'alizarine se forme, et c'est à cette propriété du bleu d'alizarine S qu'il faut attribuer les succès obtenus dans son application à l'impression des tissus. Voici la composition d'un mélange très employé: 120 grammes d'une solution d'amidon à 10 %; 15-20 grammes de bleu d'alizarine S; 30-40 grammes d'une solution d'acétate de chrome à 10° B.; on vaporise le tissu imprimé pendant 10-20 minutes; la matière colorante se développe; on lave, on savonne et on sèche. Un vaporisage sous pression est inutile, mais n'est pas nuisible.

La combinaison du bleu d'alizarine fournit ainsi toute la matière colorante, qui, une fois fixée sur le tissu, résiste parfaitement à

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1783.

l'action de la lumière, du savon et même du chlore; elle est sous ce rapport supérieure à l'indigo, et peut servir à la production des mêmes nuances.

Contrairement au bleu d'alizarine, la nouvelle matière colorante est si soluble qu'il est difficile de l'obtenir à l'état cristallisé; le traitement est, du reste, assez difficile, les solutions subissant un commencement de décomposition pendant la cristallisation. Il se précipite de petites quantités du bleu insoluble, tandis que le liquide filtré est plus riche en bisulfite. On a analysé des produits purs, précipités par le sel. Les analyses démontrent qu'une molécule de bleu d'alizarine se combine à deux molécules de bisulfite de sodium et que la combinaison avec le bisulfite a pour formule $C^{17}H^9AzO^4 + 2SO^3HNa$.

Le mode de formation du bleu d'alizarine permet de supposer, avec une grande probabilité, que ce corps n'appartient plus à la série de l'anthracène; le pouvoir de se combiner avec le bisulfite en est une nouvelle preuve. Les auteurs ont, en effet, constaté que l'alizarine et la purpurine ne fournissent pas de combinaisons analogues, tandis qu'on obtient des combinaisons très bien cristallisées avec les quinolines, dont le bleu d'alizarine contient certainement le groupe caractéristique.

H. G.

Présence de bases organiques dans l'alcool amylique du commerce; par M. L. HAITINGER (1).

En traitant par l'acide chlorhydrique dilué 2 kilogrammes d'alcool amylique *pur* du commerce, l'auteur a pu isoler environ 1 gramme de chlorhydrate de *pyridine*.

La présence de petites quantités de cette base dans l'alcool amylique est peut-être la cause pour laquelle cet alcool exerce sur l'économie une action toxique plus énergique que ses homologues inférieurs.

AD. F.

Revue des brevets allemands.

13108. — *Appareil continu à distiller les liquides fermentés.* — HERMANN SCHULZ, à Ratibor, 28 septembre 1880.

L'auteur emploie un appareil à cascades, composé de galeries concentriques, pour la description duquel une planche serait indispensable.

13607. — *Procédé pour préparer de l'alcool entièrement inodore et incolore, et en même temps pour raffiner et régéné-*

(1) *Monatshette für Chemie*, t. 3, p. 688.

rer les corps employés dans cette opération. — SIMON ROESSLER, à Troppau, 15 avril 1880.

Les vapeurs d'alcool sont purifiées par leur passage à travers des graisses solides, animales, végétales ou minérales.

D'autre part, les graisses solides, animales, végétales ou minérales, brutes ou à moitié raffinées, sont purifiées par dissolution dans l'alcool amylique et filtration sur du noir animal.

Les graisses employées à la purification des alcools sont régénérées par distillation à la vapeur et filtration sur le noir.

Le noir employé à filtrer ces graisses est régénéré par lavage à l'alcool amylique.

13544. — *Procédé pour utiliser les laitiers phosphoreux.* — SMOKY GUCHARIST THOMAS, à Londres, 10 février 1880.

Les laitiers sont traités par l'acide chlorhydrique, et la solution précipitée par la chaux. On filtre; le précipité est séché et fondu avec du charbon et du sulfate de soude; on peut ajouter un peu de sel marin. Il se forme du phosphate de soude et de l'oxyde de fer, qu'on sépare par lavage à l'eau; l'oxyde de fer qui reste est marchand. Le phosphate de soude peut être récupéré par évaporation ou transformé en phosphate de chaux.

13660. — *Procédé de déphosphoration du fer par le procédé Bessemer, basé sur l'addition d'oxyde de fer ou de manganèse pour éviter la seconde insufflation.* — HOERDER BERGWERKS UND HÜTEN-VEREIN, à Hoerde, et RHEINISCHE STAHLWERKE, à Ruhrort, 14 décembre 1879.

Ce procédé complète le brevet 12700 en en modifiant la dernière partie; après la décarburation du métal, on enlève le phosphore par l'addition des oxydes de fer ou de manganèse, et non par une seconde insufflation d'air.

13208. — *Thermomètre à enveloppe prismatique.* — DEUTSCH-AMERICANISCHE GUMMIWARENFABRIK VON BODENHEIMER ET C^{ie}, à Hambourg, 6 juin 1880.

Pour rendre plus apparente la hauteur du mercure dans le tube capillaire des thermomètres, on peut employer des tubes de verre émaillés, portant à l'opposé de l'émail un prolongement que l'on taille en prisme, de sorte que les rayons, en passant au travers de ce prisme, donnent une image très amplifiée de la colonne mercurielle.

13726. — *Perfectionnements dans la préparation de l'émulsion photographique.* — H. W. VOGEL, à Berlin, 16 septembre 1880.

L'auteur complète le brevet pris sur la question (n° 12416), en

dissolvant le pyroxyle dans n'importe quel dissolvant n'exerçant sur l'émulsion aucune action décomposante.

12787. — *Perfectionnement au procédé de Cullmann-Lorenz pour transformer l'agate ordinaire en onyx, basé sur le réta-blissement des veines dans l'agate blanchie.* — AUG. DREHER, à Obertiefenbach, principauté de Birkenfeld, grand-duché d'Oldenburg, 13 juillet 1879. Brevet de perfectionnement du brevet 6740 du 10 novembre 1878.

Les agates blanchies dans toute leur épaisseur et rendues poreuses superficiellement, sont barbouillées de mine de plomb, et aux endroits restés libres, humectées de potasse caustique, séchées et calcinées. Les pierres sont ensuite humectées d'acide nitrique, séchées et calcinées. Les endroits traités par la potasse ne prennent plus la couleur et restent blancs. Si l'on voulait que ces places soient jaunes, on remplacerait la potasse par du nitrate ferrique.

13127. — *Procédé pour la préparation d'acide, d'éther et d'aldéhyde benzoïque, et, en outre, des chlorures organiques acides et des anhydrides, etc., au moyen du trichlorure ou bichlorure de benzyle, au moyen de certains métaux, oxydes et sels métalliques.* — EMILE JACOBSEN, à Berlin, 25 mai 1880.

Ce procédé complète le brevet 11404 du 7 décembre 1879. On peut remplacer le chlorure ou l'acétate de zinc par plusieurs métaux ou par leurs sels. De même, on peut accomplir ces réactions avec les alcools de la série grasse ou aromatique.

14189. — *Procédé pour obtenir une matière propre à la désincrustation des chaudières.* — WILHELM KAYSER, à Ilmenau, 26 septembre 1880.

On imprègne du liège avec des désincrustants solubles, chlorure de baryum, carbonate de soude, etc., de manière à préparer un produit dont la densité soit à peu près celle de l'eau. La proportion à employer varie suivant la nature de l'eau.

14202. — *Moyen contre les incrustations.* — PASQUALE ALFIERI, à Naples, 19 octobre 1880.

On emploie un mélange de 250 parties carbonate de baryte, 325 parties nitrate d'ammoniaque, 225 parties sel marin, 200 parties noir animal.

Ce composé, non seulement empêche les incrustations, mais dissoudrait celles qui sont déjà formées.

Le gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur l'union de l'hydrogène libre avec l'éthylène;
par M. BERTHELOT.

J'ai montré autrefois (*Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. IX, p. 431) que l'hydrogène libre s'unit, vers le rouge sombre, avec les carbures d'hydrogène, et notamment avec l'éthylène; mais la réaction est limitée par la décomposition même des hydrides, en vertu d'une véritable dissociation. Le degré de cette dissociation varie, et même assez rapidement, avec la température. En effet, dans mes anciennes expériences, faites dans une cloche courbe, au voisinage de la température de ramollissement du verre (550°), 51 centièmes d'éthylène, soit la moitié seulement, avaient pu être transformés. En opérant à une température plus basse et pendant un temps suffisant (trois heures), j'ai réussi à pousser la combinaison jusqu'aux 70 centièmes : elle était même plus nette, à cause de l'absence presque complète des produits secondaires. Peut-être réussirait-on à opérer une combinaison totale en opérant à une température limite et pendant un temps suffisant. Mais il est difficile de régler avec précision des températures voisines de 500°.

Sur la transformation de l'oxysulfure de carbone en urées ordinaire et sulfurée; par M. BERTHELOT.

J'ai dit (*Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XXVI, p. 470), comment l'oxysulfure de carbone et le gaz ammoniac forment, par leur combinaison, de l'oxysulfocarbamate d'ammoniac, transformable à son tour en urée par simple élimination d'hydrogène sulfuré



Cette transformation est surtout nette en présence des oxydes métalliques. Au contraire, par simple évaporation à chaud de la solution aqueuse, on obtient une matière cristalline, formée d'urée

ordinaire, produit principal, mélangé avec une dose notable d'urée sulfurée



et avec un peu de sulfocyanate d'ammoniaque.

Ce dernier corps dérive, comme on sait, de son isomère, l'urée sulfurée soumise à l'influence de la chaleur. C'est donc la présence de l'urée sulfurée qui explique la réaction des sulfocyanures, réaction peu intense, mais facile à constater après évaporation à sec, que j'avais signalée dès l'origine.

L'urée sulfurée est formée ici en même temps que l'urée ordinaire : soit en raison de l'existence de deux oxysulfocarbamates isomères, produits simultanément dans la réaction de l'ammoniaque sur l'oxysulfure de carbone, tels que



soit en raison de deux réactions simultanées, résultant de la multiplicité des points d'attaque d'un seul et même oxysulfocarbamate, lequel perdrait tantôt de l'eau, tantôt de l'hydrogène sulfuré. C'est ainsi que le propylène, traité par l'acide chromique pur, s'attaque à la fois par son résidu forménique central, en fournissant de l'acétone, et par son résidu forménique extrême, en fournissant de l'acide propionique, tous deux en proportions considérables.

Sur l'électrolyse de l'eau oxygénée; par M. BERTHELOT.

L'électrolyse de l'eau oxygénée a toujours attiré, à juste titre, l'attention des physiciens (1) à cause du double caractère de l'oxygène engagé dans cette combinaison. J'ai recherché quelle était la force électromotrice minima nécessaire pour produire l'électrolyse de l'eau oxygénée, en présence de l'acide sulfurique dilué. J'ai opéré avec de l'eau oxygénée très étendue, afin de prévenir autant que possible l'absorption de l'hydrogène.

L'électrolyse a lieu de deux manières différentes : tantôt il y a production des gaz normaux, oxygène et hydrogène, aux deux pôles ; tantôt, au contraire, il se produit uniquement de l'oxygène, l'hydrogène étant absorbé au pôle négatif. Ce dernier phénomène

(1) Voir, entre autres, les travaux développés de M. Edmond Becquerel, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. 9, p. 179, et en dernier lieu ceux de M. Schœne, *Annalen der Chemie*, Band 197, p. 137.

a lieu, même avec des forces électromotrices très petites, telles que celle d'un seul élément zinc-cadmium et au-dessous. A la limite, il se confond avec la décomposition lente que l'eau oxygénée éprouve spontanément, le courant électrique ayant alors pour seul effet apparent d'activer cette décomposition, au contact de l'électrode qui se trouve au pôle positif. Elle devient plus vive encore avec 2 éléments zinc-cadmium.

Ainsi le courant électrique accélère la décomposition de l'eau oxygénée, effet que l'on eût attribué autrefois à la prétendue force catalytique : on en verra tout à l'heure l'explication.

J'ai observé que c'est seulement sous l'influence d'un Daniell que l'hydrogène commence à se dégager, en même temps que l'oxygène, et ces dégagements simultanés s'accroissent à mesure que l'on augmente la force électromotrice.

Comparons maintenant les forces électromotrices, les réactions électrolytiques correspondantes et les quantités de chaleur que ces dernières consomment :

1° La décomposition de l'eau oxygénée dans ses éléments, oxygène et hydrogène,

$\text{HO}^2 = \text{H} + \text{O}^2$, absorbe..... — 23^{cal}, 7

Or, la force électromotrice d'un Daniell résulte d'une réaction qui développe, + 24^{cal}, 5, c'est-à-dire une quantité supérieure à la chaleur absorbée par la décomposition d'un équivalent d'eau oxygénée en ses éléments.

Il y a donc accord exact entre la force électromotrice minima nécessaire pour produire le dégagement de l'hydrogène et la quantité de chaleur indispensable pour mettre en liberté les deux éléments de l'eau oxygénée.

Je ne discuterai pas si cette mise en liberté des éléments se fait en deux temps, c'est-à-dire si l'eau oxygénée se résout d'abord en oxygène et eau, laquelle s'électrolyserait ensuite : je ferai seulement observer que l'énergie mise en jeu répond nécessairement à la somme algébrique des deux effets, car la force électromotrice (34,5) indispensable pour décomposer l'eau envisagée isolément, n'est pas présente. Ici, comme dans les phénomènes électrolytiques, en général, l'état initial et l'état final entrent seuls dans le calcul de la force électromotrice.

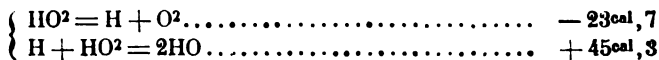
La même observation s'applique au rôle joué, dans le compte des énergies, par l'acide sulfurique qui rend la liqueur conductrice. Quelle que soit la raison théorique de cette conductibilité,

elle est étrangère à mon étude, attendu que l'acide sulfurique se retrouve à la fin de l'expérience, sans autre changement que celui de la séparation de la trace d'eau ou d'eau oxygénée électrolysée; or, cette séparation n'absorbe qu'une quantité de chaleur très petite et même non mesurable. Dès lors, la somme des énergies nécessaires pour décomposer l'eau acidulée est la même que pour décomposer un équivalent d'eau pure, c'est-à-dire égale à $34^{\text{cal}},5$. De même, la somme nécessaire pour décomposer un équivalent d'eau oxygénée acidulée est la même pour un équivalent d'eau oxygénée dissoute dans l'eau pure, soit $23^{\text{cal}},7$. C'est donc la seule quantité qui intervient dans le calcul théorique de la force électromotrice;

2° Soit encore l'électrolyse de l'eau oxygénée, sans dégagement d'hydrogène. Ici, on peut admettre, soit que l'eau oxygénée se décompose en eau et oxygène, soit et plutôt qu'il se développe une réaction secondaire, en vertu de laquelle l'hydrogène électrolytique est absorbé par l'eau oxygénée, le tout formant 2^{eq} d'eau ordinaire. Calculons la chaleur dégagée par cette réaction :



Cette réaction dégage $+ 45^{\text{cal}},3$, quantité qui surpasse les $- 23^{\text{cal}},7$ absorbées dans la décomposition en éléments. La réaction électrolytique totale devient ainsi



c'est-à-dire, en somme,



Cette réaction dégageant de la chaleur, elle peut s'accomplir sous l'influence d'une force électromotrice aussi minime que l'on voudra, c'est-à-dire que l'action secondaire s'ajoute à l'action fondamentale, d'après la loi que j'ai établie il y a quelque temps.

On s'explique ainsi les deux modes distincts de décomposition électrolytique de l'eau oxygénée et leur corrélation avec les forces électromotrices qui déterminent chacun d'eux. Ajoutons d'ailleurs que deux modes d'électrolyse distincts peuvent coexister, comme je l'ai établi par l'étude de l'électrolyse du sulfate de fer et du sulfate de manganèse. La coexistence se traduit ici par la variation des rapports de volume entre l'hydrogène et l'oxygène dégagés. Ces volumes ne sauraient malheureusement être comparés avec

termine qu'une décomposition lente, et il en est de même d'une série d'étincelles électriques, produites à l'aide des interrupteurs ordinaires agissant sur le cyanogène.

J'ai tâché d'abord d'accélérer la décomposition, en l'opérant par le moyen d'un flux d'étincelles presque continu, à l'aide d'une forte bobine de Ruhmkorff et du nouvel interrupteur de M. Marcei Deprez.

En raison de la résistance du cyanogène, il a fallu rapprocher beaucoup les deux fils placés dans le gaz : il s'est produit entre eux une sphère lumineuse, extrêmement éclatante, entourée d'une auréole qui attestait l'étendue plus grande de la masse gazeuse atteinte et décomposée. Cependant la décomposition du cyanogène n'a pas pris le caractère explosif.

Au bout d'une heure, il restait 20 centièmes de cyanogène ; après deux heures, une trace encore ; après trois heures seulement, le cyanogène a complètement disparu, en laissant du carbone et un volume d'azote égal à celui du gaz primitif (1). La décomposition demeure donc lente dans ces conditions ; sans doute parce que la quantité de matière décomposée à chaque instant est trop faible pour que la chaleur dégagée par elle puisse compenser les effets du refroidissement.

On approche davantage du but au moyen de l'arc électrique (produit par 40 éléments Bunsen), introduit entre deux crayons de charbon de cornue.

L'arc, en effet, décompose le cyanogène, tandis qu'il n'en produit point au moyen de l'azote libre et du carbone pur, pas plus que ne le fait l'étincelle. Mais il suffit que le charbon soit hydrogéné ou bien qu'un composé hydrogéné soit présent, pour voir apparaître l'acide cyanhydrique ; j'ai signalé cette action de l'arc électrique, aussi bien que celle de l'étincelle, dès l'origine de mes recherches sur la synthèse de l'acide cyanhydrique par l'azote libre et l'acétylène. Elle explique la formation de ce mélange irritant de vapeurs nitreuses et cyaniques qui se manifeste dans l'éclairage électrique au moyen de l'arc.

Vient-on à produire l'arc électrique au sein d'une atmosphère de cyanogène, la décomposition de ce gaz devient extrêmement

(1) Quand le cyanogène est sec et pur, il est détruit en totalité. Mais la moindre trace d'humidité suffit pour laisser subsister un peu d'acide cyanhydrique et d'acétylène, que l'étincelle ou l'arc forment, loin de les détruire, jusqu'au bout.

rapide. Les deux crayons étant placés sur une même verticale, le pôle négatif en haut, on voit aussitôt le carbone, précipité du cyanogène, s'élever en longues colonnes floconneuses tout autour du pôle négatif, auquel ses flocons demeurent en partie attachés, tandis qu'une autre portion retombe et une autre se dépose sur le verre en couche miroitante. Le pôle positif, au contraire, conserve sa netteté. Il semble, à voir ces phénomènes, que nous soyons tout prêts du terme auquel une réaction plus intense déterminerait, à la façon du fulminate, la décomposition explosive du cyanogène.

Sur le poids atomique du lanthane, par M. P.-T. CLÈVE.

En 1874 j'ai fait quelques déterminations du poids atomique du lanthane (t. 91, p. 196) par la synthèse du sulfate. J'avais trouvé alors que le sulfate anhydre renferme 57,619 % de La_2O_3 (maxim. 57,667; minim. 57,590). Peu de temps auparavant M. Marignac avait obtenu le nombre très rapproché 57,547 (maxim. 57,58; minim. 57,50). Plus tard M. Brauner (1) a trouvé 57,549 — 57,566. Toutes ces déterminations conduisent au nombre rond 129 pour le poids atomique du lanthane.

Des recherches nouvelles ont conduit M. Brauner (2) au poids atomique 138,28 (maxim. 138,45; minim. 138,06), qui diffère d'une unité du nombre généralement admis. Ces recherches semblent dénoter l'existence d'un oxyde étranger accompagnant le lanthane. J'ai moi-même été porté à admettre l'existence d'un tel corps (3), par l'observation d'une raie bleue ($\lambda=4388,5$) dans le spectre des fractions intermédiaires entre le lanthane et le didyme; mais un examen ultérieur (4) a montré que cette raie appartient au lanthane.

Pour trancher la question relative à l'existence de ce corps hypothétique, intermédiaire entre le lanthane et le didyme, j'ai soumis des mélanges de lanthane et de didyme à plusieurs séries de précipitations partielles par l'ammoniaque étendue. La matière première a été extraite de divers minéraux, tels que l'orthite d'Arendal (Norvège), la cécrite, la gadolinite, la keilhautite; elle comprenait environ 1 $\frac{1}{2}$ kilogramme des oxydes mixtes. Pour

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 8, p. 27; 1892.

(2) *Monatshefte für Chemie*, t. 3, p. 493.

(3) *Comptes rendus*, t. 94, p. 1528.

(4) *Comptes rendus*, t. 95, p. 33.

effectuer la séparation complète du cérium et du thorium, j'ai chauffé les azotates jusqu'à décomposition partielle; en traitant ensuite par l'eau, on obtient une solution parfaitement exempte de ces deux corps. La précipitation par l'ammoniaque s'effectue en solution froide et étendue. En versant l'ammoniaque très étendue dans la solution des azotates, on voit que le liquide, après avoir conservé sa limpidité pendant quelques instants, devient bientôt opalescent et laisse déposer un abondant précipité de sels basiques. Par ce procédé j'ai divisé les oxydes en sept fractions différentes, dont la septième et dernière consistait en lanthane presque pur. La solution concentrée était incolore, mais présentait au spectroscope les raies du didyme. Son poids s'élevait à 150 grammes environ.

La sixième ou avant-dernière fraction contenait une proportion assez sensible de didyme; la solution présentait d'ailleurs la couleur et le spectre de ce métal.

La première fraction, à laquelle on avait réuni l'oxyde de didyme extrait des sels basiques qui contenaient le cérium et le thorium et qui provenaient de la décomposition ignée des azotates, ne contenait que des traces de lanthane.

Je n'ai examiné que ces trois grandes fractions, les deux premières pour l'étude du lanthane et la dernière pour celle du didyme.

J'ai d'abord transformé la septième fraction en sulfate et soumis ce sel à des cristallisations répétées. La dernière eau-mère provenant de ces cristallisations ne contenait que 10 grammes d'oxyde présentant une couleur brunâtre. Je désignerai cette fraction par la lettre A. La dissolution dans l'acide azotique était presque incolore, mais présentait le spectre du didyme; 0,9752 gramme de l'oxyde A ont donné 1,6945 gramme de sulfate : ce dernier contenait donc 57,551 % de La_2O_3 , d'où résulte le nombre 188,69 pour le poids atomique du lanthane.

Les dernières cristallisations contenaient 15 grammes d'oxyde de lanthane et la solution azotique concentrée n'accusait au spectroscope aucune trace de didyme. Ces 15 grammes furent neutralisés par l'acide sulfurique et les sulfates soumis à la cristallisation. L'eau-mère contenait à peu près un gramme d'oxyde (B), et la dernière cristallisation un peu plus d'un gramme (C). L'oxyde fourni par l'eau-mère de C a été désigné par D et celui de l'eau-mère suivante par E. Les fractions D et E ont été dissoutes dans l'acide azotique et la solution précipitée partiellement par l'am-

moniaque. Le dernier précipité a été désigné par F et le premier par G. Chacune de ces diverses fractions a servi à la détermination du poids atomique, qui a été effectuée avec le plus grand soin. Voici les résultats obtenus :

	Oxyde	Sulfate obtenu	La ² O ³ %	Poids atom. de La. (SO ³ = 80)
B	0,8390	1,4600	57,466	138,13
	1,1864	2,0643	57,458	138,07
C	0,8993	1,5645	57,482	138,23
	0,8685	1,5108	57,486	138,26
	0,8515	1,4817	57,468	138,14
D	0,6486	1,1282	57,490	138,29
	0,7329	1,2716	57,500	138,35
E	1,2477	2,1703	57,490	138,29
	1,1621	2,0217	57,481	138,22
F	1,5749	2,7407	57,463	138,11
	1,3367	2,3248	57,497	138,33
	1,1455	2,5146	57,484	138,25

Les différences que présentent ces nombres n'excèdent pas les limites des erreurs inévitables. D'après ces déterminations, le sulfate contient en moyenne 57,480 % de La²O³, avec une erreur probable de $\pm 0,00395$. En prenant SO³ égal à 80, on obtient pour le poids atomique du lanthane le nombre 138,22.

Si l'on pose $O = 15,9633 \pm 0,0035$ et $S = 31,984 \pm 0,012$ (1), le poids atomique du lanthane devient $138,019 \pm 0,0246$.

Ces recherches montrent que le lanthane ne se dédouble pas et que son oxyde est un corps homogène. Le poids atomique un peu plus élevé de la fraction A, qui contenait du didyme, s'explique aisément par la présence de petites quantités d'impuretés.

Les résultats précédents viennent confirmer l'exactitude des déterminations de M. Brauner, et la divergence avec les résultats antérieurs peut, à mon avis, s'expliquer par l'extrême difficulté d'éliminer du sulfate toute trace d'acide sulfurique libre sans provoquer un commencement de dissociation. Bien que cette dissociation soit généralement peu considérable, son influence peut devenir sensible dans des déterminations rigoureuses. Au

1. Clarke. A recalculation of the atomic weights, p. 8 et 38; 1882.

surplus, l'oxyde de lanthane absorbe un peu d'oxygène à la température du rouge sombre, et dégage de nouveau cet excès au rouge blanc. Il se pourrait que ce fait entraînant une augmentation de poids de l'oxyde. Enfin l'oxyde est assez hygroscopique, troisième circonstance qui tend à augmenter le poids atomique.

Après avoir ainsi déterminé le poids atomique du lanthane, j'ai procédé à l'examen de la sixième fraction qui, quoique riche en lanthane, contenait aussi une quantité notable de didyme. J'ai d'abord séparé la majeure partie du lanthane par la cristallisation du sulfate (procédé de Mosander). L'eau-mère a été précipitée par l'acide oxalique et l'oxyde, résultant de la calcination de l'oxalate, dissous dans l'acide azotique. La solution a été précipitée par l'ammoniaque en quantité insuffisante et, après un grand nombre de précipitations, on a obtenu ainsi 13 fractions différentes. Chacune des fractions I-VII, riches en didyme, a été précipitée par l'acide oxalique et l'oxalate soumis à la cristallisation dans l'acide azotique chaud, pour éliminer les dernières traces de lanthane. L'eau-mère de chaque fraction a été employée pour effectuer la dissolution de la fraction suivante. L'oxyde contenu dans la dernière eau-mère a été ajouté à la fraction VIII. Voici les résultats obtenus avec les 13 fractions :

Numéros	Poids	Poids atom. de Di ^m
I	6 gr.	142,99
II — IV	20 gr.	non déterminé
V	4 gr.	142,48
VI	1 gr.	142,50
VII	3 gr.	142,22
VIII	3 gr.	141,45
IX	1 gr.	138,40
X	3 gr.	138,14
XI — XII	18 gr.	non déterminé

Le poids atomique du didyme pur étant égal à 142, en nombre rond, comme je l'établirai dans un prochain mémoire, il résulte des déterminations précédentes que les fractions I-VII consistaient en didyme à peu près pur et les fractions IX-XIII en lanthane presque pur. Les fractions X-XIII ont été converties en sulfates qu'on a fait cristalliser plusieurs fois, si bien que la dernière eau-mère ne renfermait que 2 grammes d'oxyde et la dernière masse

cristalline environ 3 grammes. On a trouvé 138,27 pour le poids atomique du métal contenu dans l'eau-mère et 138,5 pour celui du métal fourni par la dernière cristallisation. Il est donc évident que les fractions X-XIII ne contenaient que l'oxyde de lanthane; s'il y avait eu un oxyde étranger, il se serait concentré dans la fraction VIII qui n'est pas abondante. Le saut brusque qui existe entre le nombre 141,15 et les poids atomiques voisins dénote la probabilité que cette fraction ne constituait qu'un mélange de didyme et de lanthane.

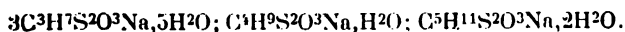
Les divergences qui existent entre les résultats de M. Brauner et les miens s'expliquent, selon moi, par la diversité des méthodes par lesquelles nous avons effectué le fractionnement. M. Brauner s'est servi de l'acide oxalique et il n'est pas impossible que cet acide précipite quelques-unes des terres de l'yttria, après le didyme, mais avant le lanthane.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les hyposulfites alcooliques et sur quelques bisulfures organiques; par MM. W. SPRING et E. LEGROS (1).

MM. Spring et Bunte ont préparé précédemment les hyposulfites d'éthyle et de méthyle, en chauffant au réfrigérant ascendant molécules égales d'hyposulfite de sodium et de l'iodure correspondant. Les auteurs ont également obtenu les éthers des alcools propylique normal, isobutylique et amylique primaires, qui cristallisent tous trois en magnifiques cristaux, le dernier en lames de 12^{cm} de long. Ils sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool; leur solubilité est en raison inverse de leur poids moléculaire. La composition de ces corps, qui contiennent de l'eau de cristallisation, répond aux formules :



Les auteurs ont en vain cherché à obtenir d'autres éthers en faisant agir des dérivés halogénés des alcools sur l'hyposulfite de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 45, p. 1938.

sodium. Le chloroforme, l'iodoforme, etc., n'exercent aucune action; en employant les iodures d'isopropyle ou d'allyle, on obtient le bisulfure correspondant; l'éther qui a pris naissance s'est immédiatement décomposé. Les auteurs concluent de leur travail que les éthers hyposulfureux ne peuvent exister que si le radical organique est primaire et saturé. Ils ne se forment pas, en outre, quand on emploie les alcools supérieurs de la série.

Les hyposulfites alcooliques sont facilement décomposés en acide sulfureux, sulfate sodique et bisulfure correspondant. A l'aide des trois éthers décrits on a préparé: le bisulfure de propyle (C^3H^7) $_2S^2$ (le dérivé de l'alcool primaire bout à 192°,5, celui de l'alcool secondaire bout à 174°,5.), le bisulfure d'isobutyle (C^4H^9) $_2S^2$, bouillant à 220° et le bisulfure d'amyne primaire (C^5H^{11}) $_2S^2$, bouillant à 250°. Les propriétés de ces corps sont analogues à celles du bisulfure d'éthyle; l'odeur du bisulfure de propyle primaire rappelle beaucoup celle de l'*allium parvum*.

H. G.

Préparation de l'éther acétylacétique:

par MM. A. E. MATTHEWS et W. R. HODGKINSON (1).

L'acétone monochlorée, $CH^3-CO-CH^2Cl$, a été transformée en cyanure correspondant $CH^3-CO-CH^2CAz$, par l'action d'une solution alcoolique de cyanure de potassium. La solution du cyanure organique dans l'alcool a été traitée par un courant d'acide chlorhydrique, puis on a étendu d'eau; il s'est séparé un composé huileux, possédant les principales propriétés de l'éther acétylacétique.

Le cyanure $CH^3-CO-CH^2CAz$ bout vers 125°.

Traitée par une solution aqueuse de cyanure de potassium, l'acétone monochlorée est transformée en un composé solide, que l'on peut faire cristalliser dans l'eau, et qui constitue sans doute un cyanure polymère.

W. G.

Transformation de l'acétone-chloroforme en acide oxyisobutyrique; par M. C. WILLGERODT (2).

L'acétone se combine avec le chloroforme en présence de l'hydrate de potassium. L'auteur donne à cette combinaison le nom

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2679.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2305.

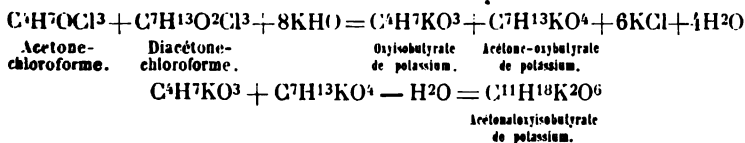
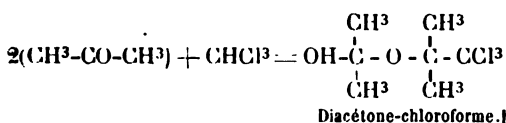
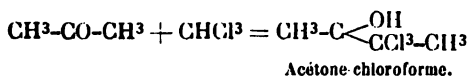
d'*acétone-chloroforme*. Distillée dans un courant de vapeur d'eau ou chauffée à 180° pendant trois heures en tubes scellés avec de l'eau, elle est convertie en acide oxyisobutyrique, fusible à 79° et cristallisant sous la forme de longs et beaux prismes, solubles dans l'eau et dans l'éther. L'*acétone-chloroforme* est donc le trichlorure correspondant à l'acide oxyisobutyrique, ce qui fixe sa constitution.

W. G.

Sur les produits secondaires qui se forment dans la préparation de l'*acétone-chloroforme*; par M. C. WILLGERODT (1).

L'auteur a examiné les résidus de la préparation de l'*acétone-chloroforme*. Il y a rencontré une petite quantité d'*acide oxyisobutyrique* et un autre acide bouillant entre 192 et 200°, auquel il assigne la composition $C^{11}H^{20}O^6$, et qu'il appelle *acide acétonal-oxyisobutyrique*.

Dans une fraction, bouillant entre 200 et 207°, se trouve un troisième acide en cristaux épais, courts et transparents, fondant à 105° environ. L'auteur le considère comme un acide *oxyisobutyrique*, $C^7H^{14}O^4$. Il explique la formation de ces trois acides par les réactions suivantes :



W. G.

Action du nitrite de potassium sur l'acide mucobromique; par MM. H.-B. HILL et C.-R. SANGER (2).

Lorsqu'on verse une solution alcoolique de nitrite de potassium dans une solution alcoolique d'acide mucobromique, le liquide se colore en un jaune intense; il se produit bientôt un dégagement d'acide carbonique. On maintient la température au-dessous de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2308.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1907.

30° et bientôt on obtient un précipité de cristaux jaune rougeâtre d'un corps qu'on purifie en précipitant sa solution aqueuse par l'alcool; on peut aussi le faire cristalliser dans la potasse caustique étendue; c'est le *sel potassique* d'un acide azoté, auquel l'analyse assigne la formule $K^2C^3HAz^3O^7$. Ce sel est peu soluble dans l'eau; on ne peut préparer les autres sels par double décomposition. D'autre part, si l'on remplace le nitrite de potassium par les nitrites correspondants, la réaction n'a pas lieu. Il détone facilement, soit lorsqu'on le chauffe, soit lorsqu'on l'humecte avec un acide concentré. Les acides étendus le décomposent. Lorsqu'on le traite par l'eau bouillante, il se produit un nouveau sel d'une composition différente.

Lorsqu'on chauffe ce corps avec la potasse caustique concentrée, il se dissout avec une coloration rouge de sang; la solution laisse déposer par refroidissement des tables rouges, difficiles à analyser, et se décomposant facilement en produits gazeux.

Lorsqu'on fait agir le brome sur le sel potassique en suspension dans le sulfure de carbone, il se forme du bromure de potassium et un corps bromé liquide, qu'on sépare en distillant le sulfure de carbone et en faisant cristalliser le résidu dans le chloroforme. L'analyse, qui assigne à ce corps la formule $C^3HBr^3Az^2O^5$, démontre qu'un groupe AzO^2 a été remplacé par le brome. Les cristaux sont solubles dans l'alcool; en évaporant la solution, il reste une huile jaunâtre; ils peuvent être également recristallisés dans l'acide nitrique fumant.

A 40-60° la solution aqueuse du sel potassique primitif dégage de l'acide carbonique, de l'acide prussique et de l'acide nitreux; la solution perd peu à peu sa coloration. En l'évaporant, on obtient un nouveau *sel potassique* qui cristallise en longues aiguilles qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool étendu. Ce sel est beaucoup moins riche en azote que celui dont il dérive: l'analyse du produit desséché sur l'acide sulfurique correspond à la formule $KC^3H^2AzO^4$.

Quand on fait agir le nitrite de sodium sur l'acide mucobromique, on obtient le *sel sodique* $NaC^3H^2AzO^4 + H^2O$, correspondant à ce dernier sel. Par double décomposition, on peut préparer les sels de calcium, de baryum, de plomb, de cuivre. Le sel d'argent est précipité à l'état cristallin, mais se décompose lorsqu'on le dessèche sur l'acide sulfurique.

L'acide libre et les produits de réduction n'ont pu être obtenus jusqu'ici.

Le nitrite de potassium est, comme on l'a vu, le seul qui donne lieu à la formation d'un sel $M^2C^3HAz^3O^7$; lorsqu'on remplace l'acide mucobromique par son éther éthylique, on obtient de petits prismes, peu solubles dans l'eau, de la formule $K.C^6H^6AzO^6$.

H. G.

Sur quelques produits de transformation de l'acide glutarique en pyrotartrique normal; par M. O. BERNHEIMER (1).

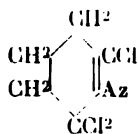
L'auteur a étudié l'amide de l'acide glutarique, dans l'espoir d'arriver à la transformer en dérivés de la pyridine, avec laquelle elle est dans d'étroits rapports de parenté.

Glutarimide. — On obtient ce corps par la distillation du sel ammoniacal de l'acide glutarique. La masse fond à 150° ; vers $175-180^\circ$, il se dégage de grandes quantités d'ammoniaque et de vapeur d'eau, en même temps qu'il se sublime une masse blanche cristalline; le résidu dans la cornue est cristallin. On épuise le tout par l'alcool bouillant et on purifie le produit qui cristallise pendant le refroidissement de la liqueur. On obtient finalement des cristaux incolores, qui fondent à $151-152^\circ$ et se subliment sans altération un peu au-dessus de cette température; la glutarimide est soluble dans l'eau et dans la benzine bouillantes, presque insoluble dans l'éther: 105 grammes d'acide glutarique ont donné 52 grammes d'amide.

La glutarimide, chauffée avec la poudre de zinc, donne un hydrocarbure et une base qui paraît être un corps intermédiaire entre la pyridine et la pipéridine, car elle donne, par réduction avec l'étain et l'acide chlorhydrique, un produit qui présente tous les caractères de la pipéridine. Les rendements sont excessivement faibles.

PCl^5 agit à 60° sur la glutarimide; il se forme un nouveau corps renfermant du chlore, et cristallisant en belles aiguilles fusibles à 60° .

Ce produit correspond à la formule $C^5H^6Cl^3Az$; sa formule de constitution est probablement :

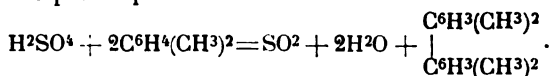


1) Gazzetta chimica italiana, 1882, t. 12, p. 281.

Le corps chloré, chauffé à 150° avec de l'acide iodhydrique et du phosphore amorphe, se transforme en un liquide bouillant vers 148 à 150°, qui paraît être une *pyridine monochlorée* mélangée d'un peu de pyridine ou de pipéridine. G. DE B.

Sur le dixylène et sur ses produits d'oxydation ;
par M. V. OLIVERI (1).

M. Jacobsen a montré que lorsqu'on traite le xylène commercial par l'acide sulfurique concentré, l'ortho-et le métaxylène se dissolvent, et le paraxylène reste inaltéré. L'auteur a trouvé que l'acide sulfurique donne lieu, en outre, à une autre réaction : deux molécules de xylène se rivent ensemble et forment un dérivé du diphenyle, le *dixylène* ou tétraméthyl-diphényle; la réaction est représentée par l'équation suivante :



On chauffe au bain-marie un volume de xylène bouillant à 138-140° avec un volume et demi d'acide sulfurique ordinaire; on ajoute de l'eau au mélange refroidi. Il se sépare une huile que l'on décante et qu'on soumet à une distillation avec la vapeur d'eau; il passe une certaine quantité de paraxylène. Le résidu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée et desséché sur du chlorure de calcium; la majeure partie distille à 285-300°; on fait bouillir pendant un jour sur du sodium; par une seconde distillation, on obtient le produit pur; il passe alors de 293-297°. C'est un liquide incolore, plus léger que l'eau, d'une odeur de baume de copahu; il est réfringent et fluorescent. Ce dixylène paraît être identique avec le corps obtenu par MM. Fittig, Ahrens et Matthéides (t. 9, p. 494), en faisant agir le sodium sur le bromométaxylène dissous dans le toluène.

Le dixylène serait donc un dérivé du métaxylène; oxydé par l'acide nitrique dilué, il paraît se transformer en acide xyllylo-luique $\text{C}_8\text{H}_9.\text{C}_6\text{H}_3 < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{array}$.

L'acide chromique agit très énergiquement sur le dixylène qui est presque complètement brûlé; on a pu isoler de très petites quantités d'un acide fusible à 105-106°, qui est peut-être de l'acide métatoluique. G. DE B.

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 12, p. 158.

Sur les dérivés du paraxylénol; par M. V. OLIVERI (1).

Le paraxylénol a été préparé d'après la méthode de Jacobsen en partant du xylène commercial.

Nitrosoparaxylénol $C^6H^2(CH^3)(CH^3)(AzO)(OH)$. — On dissout 15 grammes de xylénol dans une dissolution aqueuse de potasse caustique et on ajoute cette dissolution à une liqueur renfermant 60 grammes de nitrite de potassium pour 3 litres d'eau; le mélange est refroidi à 0° et additionné de 36 grammes d'acide acétique, étendu de 360 grammes d'eau. Il se produit au bout de quelque temps un précipité abondant, qu'on filtre rapidement et qu'on purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool très dilué. On obtient ainsi de longues aiguilles rougeâtres, solubles dans l'alcool, dans l'éther et dans la benzine, presque insolubles dans l'eau, fusibles à 160-165° en se décomposant.

NITROPARAXYLÉNOLS.

1. **α -Nitroparaxylénol** $(C^6H^2(CH^3)(CH^3)(AzO^2)(OH))$. — Ce corps se prépare par l'oxydation du dérivé nitrosé décrit précédemment : on chauffe au bain-marie 5 grammes de nitrosoparaxylénol en solution alcaline diluée, avec 80 grammes de ferri-cyanure de potassium, jusqu'à ce que la coloration rouge vire au jaune. Après refroidissement, on ajoute de l'acide sulfurique dilué; le précipité qui prend naissance est purifié par cristallisation dans l'alcool étendu.

Ce dérivé nitré cristallise en fines aiguilles, presque incolores, fusibles à 115°, solubles dans l'alcool, dans l'éther et dans l'eau bouillante, qu'elles colorent en jaune-serin.

2. **β -Nitroparaxylénol**. — On dissout le xylénol dans l'acide acétique cristallisable et on ajoute goutte à goutte la quantité calculée d'acide azotique fumant: le liquide devient rouge foncé. Par l'addition d'eau, on précipite une huile brune, qu'on distille dans un courant de vapeur d'eau; finalement on la dessèche dans le vide sur l'acide sulfurique. On obtient une huile jaunâtre, douée d'une odeur agréable, qui bout à 236° en se décomposant en partie.

Le sel de *potassium* cristallise difficilement; il est rouge brun et très soluble dans l'eau. Le sel de *baryum* forme des lamelles brillantes, pourpréses, solubles dans l'eau bouillante.

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 12, p. 161.

3. γ . *Nitroparaxylénol*. — On obtient ce corps en faisant agir l'acide nitrique sur le dérivé monosulfoconjugué du xylénol, décrit par M. Jacobsen (*Bulletin*, t. 31, p. 380; on purifie le produit obtenu par distillation avec la vapeur d'eau. Ce dérivé nitré cristallise en magnifiques lamelles d'un jaune-serin, fusibles à 89°, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Le sel de potassium $C^6H^3(AzO^2)(OK) + H^2O$ se présente en longues aiguilles flexibles, orangées, qui font explosion à 260°. Le sel de baryum $(C^6H^3.AzO^2.O)^2Ba + H^2O$ forme des lamelles jaunes.

Acide diméthylxybenzoïque $C^6H^2(CH^3)_{(1)}(CH^3)_{(4)}(OH)(CO^2H)$. — On fait passer un courant d'anhydride carbonique sur du paraxylénol et du sodium chauffés à 180°; après 12 heures, on enlève l'excès de sodium par addition d'eau, et on épuise par l'éther; la dissolution étherée, agitée avec du carbonate de sodium, lui abandonne l'acide, qu'on isole ensuite par addition de HCl; on le purifie par cristallisation dans l'alcool dilué.

L'acide paradiméthylxybenzoïque cristallise en longues aiguilles soyeuses, incolores, solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau; la solution aqueuse se colore en violet sous l'influence des sels ferriques.

Le sel de baryum, $(C^6H^2.CH^3.CH^3.OH.CO^2)^2Ba + 4H^2O$, cristallise en petites aiguilles groupées, très solubles dans l'eau.

G. DE B.

Sur l'orcine-azocrothotalidine; par M. S. SCICCHIONE (1).

L'auteur a obtenu ce corps en mélangeant une dissolution de 45 grammes de nitrite de potassium dans 3 litres d'eau avec 30 grammes d'azotate de toluidine et 30 grammes d'orcine en dissolution dans 1 litre $\frac{1}{2}$ d'eau. Il se forme presque instantanément un précipité rouge, que l'on fait cristalliser dans l'alcool; les cristaux ainsi obtenus sont très altérables; ils fondent à 203-206° et présentent la composition qui correspond à la formule :



L'auteur n'a pu réussir qu'une seule fois à obtenir le produit cristallisé, car la substance est décomposée par l'alcool bouillant avec formation d'une résine rouge.

G. DE B.

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 12, p. 223.

Combinaisons des quinones avec les amines et les nitranilines ;
 par M. A. HEBERAND (1).

Dans la préparation de la quinone-dianilide, qui se forme d'après l'équation :



on trouve dans les eaux-mères un composé qui cristallise en lamelles ressemblant au mica, fusibles à 89-90°. Ce corps s'oxyde facilement, en fournissant de la quinone-dianilide ; la benzine le décompose avec formation d'hydroquinone fusible à 169°.

Cette substance est formée par l'union d'une molécule d'hydroquinone avec 2 molécules d'aniline : c'est en quelque sorte un sel d'aniline de l'hydroquinone, $\text{C}^6\text{H}^4(\text{OH})^2(\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}^2)^2$ qui se forme également lorsqu'on fait bouillir des solutions aqueuses d'hydroquinone avec de l'aniline.

Le dérivé correspondant de la paratoluidine fond à 95-98°.

Les dérivés de l'orthotoluidine et de la naphtylamine n'ont pu être obtenus à l'état de pureté, car ils s'oxydent très rapidement à l'air.

L'auteur prouve que, de tous les phénols soumis à l'expérience, les dérivés para-dihydroxytés seuls se combinent aux amines. On a préparé d'une manière analogue les composés dérivant de l'union de la toluidinehydroquinone avec l'aniline et la paratoluidine ; le premier fond à 82-85° ; le second à 90° ; ils cristallisent en lamelles blanches.

Les quinones peuvent se combiner aux nitranilines. Lorsqu'on mélange des solutions alcooliques concentrées de quinone et de paranitraniline, il se sépare par le refroidissement des cristaux volumineux, rouges, fusibles à 115-120°, dont la composition varie avec les quantités relatives des substances employées. Lorsqu'on soumet la dissolution alcoolique à une ébullition prolongée, il se forme une grande quantité d'un corps cristallisant en aiguilles brunes, qui paraît être constitué par une dinitranilide, et des lamelles brillantes, d'un violet-rouge, fusibles à 183°, qu'on sépare de la dinitranilide par l'eau qui ne dissout pas ce dernier corps.

Ce produit jouit de propriétés acides ; il se dissout dans les alcalis ; les acides le précipitent de ses dissolutions. Il n'est pas

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1973.

altéré par les acides énergiques à l'ébullition ; il donne de la quinone sous l'influence des oxydants.

En remplaçant la paranitraniline par l'orthonitraniline, on obtient un produit d'addition, fusible à 94-97°, mais on n'observe pas la formation de corps à caractère acide.

La métanitraniline fournit une quinone-dimétanitranilide, mais pas de produit d'addition.

La toluquinone donne seulement avec l'orthonitraniline un produit d'addition fusible à 37°.

Ces produits présentent une grande analogie avec la phénoquinone de M. Wichelhaus.

G. DE B.

Sur un polymère de la toluquinone ; par M. Jean SPICA (1).

On additionne 20 grammes de toluquinone pure, fusible à 64°, d'un mélange de 50 grammes d'acide sulfurique étendu de son poids d'eau ; la toluquinone se dissout peu à peu, en donnant une liqueur brune. Au bout de 24 heures, il se dépose une matière pulvérulente, presque noire, qu'on lave jusqu'à disparition de l'acide sulfurique ; on la traite au chloroforme, qui dissout une partie de la substance, en laissant un résidu d'un noir-violet, qui, d'après l'analyse, présente la même composition que la toluquinone.

Ce corps est réduit par l'action prolongée d'un courant de SO_2 ; il se dissout dans l'eau ; l'éther enlève à la solution aqueuse le produit de réduction qui cristallise en belles aiguilles nacrées. L'hydroquinone ainsi obtenue est très instable ; elle absorbe l'oxygène de l'air en régénérant la matière noire primitive ; elle est très soluble dans l'éther, dans l'alcool et dans la benzine et fond à 204°.

G. DE B.

Sur quelques nouveaux dérivés de l'aldéhyde salicylique ; par M. Hugo VOSWINCKEL (2).

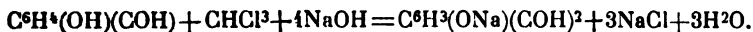
L'auteur a cherché à préparer des aldéhydes aromatiques en soumettant à la réaction de Reimer des dérivés mono-hydroxylés de la benzine. Dans ce but, il s'est servi surtout de l'aldéhyde salicylique et de l'aldéhyde paroxybenzoïque.

On fait bouillir pendant 12 heures au réfrigérant à reflux un mélange d'eau, d'hydrate de sodium, de chloroforme et d'aldéhyde

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 12, p. 225.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2021.

salicylique; pour 25 parties d'aldéhyde, on emploie 150 parties d'eau et le double des quantités de soude et de chloroforme indiquées par la réaction :



On acidifie le mélange par l'acide sulfurique et on distille le tout dans un courant de vapeur d'eau; il passe d'abord de l'aldéhyde salicylique qui a échappé à la réaction. Après quelque temps, il se sépare du liquide distillé des cristaux blancs; par cristallisation dans la ligroïne, on arrive facilement à les scinder en deux corps, dont l'un est soluble dans la ligroïne, tandis que l'autre ne s'y dissout que difficilement.

Aldéhyde α -oxyisophtalique $\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})_{(1)}(\text{COH})_{(2)}(\text{COH})_{(4)}$. — C'est le corps peu soluble dans la ligroïne; on l'obtient pur en le faisant cristalliser dans l'eau chaude; il se présente alors sous la forme de longues aiguilles, fusibles à 108° , solubles dans le chloroforme et dans l'éther, plus difficilement dans l'alcool et presque insolubles dans la ligroïne.

La solution aqueuse de ce corps est colorée en violet-rouge par le perchlorure de fer. Additionnée d'ammoniaque, elle est précipitée en jaune par l'acétate de plomb et en vert clair par le sulfate de cuivre.

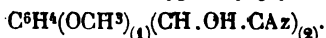
Cette aldéhyde, fondue avec la potasse caustique, se transforme en acide α -oxyisophtalique.

Aldéhyde β -oxyisophtalique $\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})_{(1)}(\text{COH})_{(2)}(\text{COH})_{(6)}$. — C'est ce corps qui constitue la partie soluble dans la ligroïne; on la purifie par cristallisation dans l'eau. On obtient des aiguilles radiées, fusibles à 88° , dont les propriétés sont analogues à celles du dérivé α .

Lorsqu'on traite l'aldéhyde paroxybenzoïque par le chloroforme et la soude, comme il a été dit à propos de l'aldéhyde salicylique, on n'obtient que de l'aldéhyde α -oxyisophtalique.

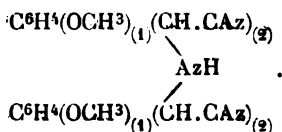
Aldéhyde méthylsalicylique $\text{C}^6\text{H}^4(\text{OCH}_3)_{(1)}(\text{COH})_{(2)}$. — L'auteur a modifié la méthode de Perkin, en chauffant simplement au réfrigérant à reflux le composé sodique de l'aldéhyde salicylique avec de l'iodure de méthyle en solution dans l'alcool méthylique.

Lorsque le dérivé méthylé est débarrassé complètement d'aldéhyde salicylique, il cristallise en prismes fusibles à 35° et bout à 238° .

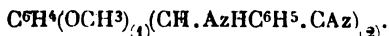
Nitrile de l'acide orthométhoxyphénylglycolique

On dissout 1 molécule d'aldéhyde salicylique dans un peu d'éther, et on ajoute une solution aqueuse concentrée d'une molécule de cyanure de potassium, puis goutte à goutte, en refroidissant, 1 molécule d'acide chlorhydrique concentré. Par évaporation de l'éther, on obtient des croûtes cristallines rougeâtres, que l'on purifie par cristallisation dans la benzine.

Le nitrile forme des cristaux incolores, transparents, fusibles à 71°, insolubles dans l'eau, solubles dans le chloroforme, l'alcool, l'éther, la benzine et la ligroïne. Lorsqu'on essaie de le saponifier, il se forme de grandes quantités de résines rougeâtres et un peu d'acide orthométhoxyphénylglycolique qui forme un sirop qui se refuse à cristalliser.

Nitrile de l'acide orthométhoxyphénylimidoacétique

On obtient ce corps en faisant agir pendant 6-7 heures à 60-70° l'ammoniaque alcoolique sur le nitrile de l'acide orthométhoxyphénylglycolique; on purifie le produit par cristallisation dans l'alcool ou dans le chloroforme. Il forme alors de belles tables incolores, fusibles à 123°, insolubles dans l'eau, solubles dans les dissolvants usuels.

Nitrile de l'acide orthométhoxyphénylanilidacétique

Lorsqu'on chauffe pendant 3 heures à 100° une molécule de la cyanhydrine de l'aldéhyde méthylsalicylique avec une molécule d'anilino, additionnée d'un peu d'alcool, le liquide se sépare en deux couches, dont l'inférieure est constituée par le nitrile en question et ne tarde pas à se solidifier en une masse rouge, cristalline. On achève la purification par des cristallisations répétées dans l'alcool dilué; le nitrile cristallise alors en tables incolores fusibles à 61°.

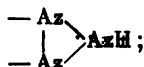
Aldéhyde nitrométhylsalicylique $\text{C}^6\text{H}^3(\text{OCH}^3)_{(1)}(\text{COH})_{(2)}(\text{AzO}^2)_{(2)}.$

— Lorsqu'on dissout l'aldéhyde méthylsalicylique dans l'acide azotique fumant et qu'on verse la dissolution dans l'eau, il se sépare

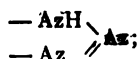
un corps cristallin, qui, purifié par cristallisation dans l'eau, forme de fines aiguilles blanches, fusibles à 88°, solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau, qui sont constituées par de l'aldéhyde méthylsalicylique mononitrée. G. DE B.

Sur la constitution des dérivés azimidés; par M. P. GRIESS (1).

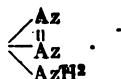
L'auteur admet que les dérivés azimidés contiennent le groupe



tandis que, d'après M. Kekulé, ils renfermeraient le groupement atomique :

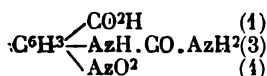


et d'après M. Ladenburg :



Cette dernière hypothèse est déjà contredite par le fait que les dérivés azimidés, traités par l'étain et l'acide chlorhydrique, ne donnent pas des triamines, mais des diamines et de l'ammoniaque.

Entre autres preuves du bien fondé de son hypothèse, l'auteur démontre que deux des acides nitro-uramidobenzoïques, dont la constitution est connue avec certitude, soit :

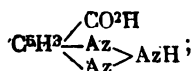


Acide β-nitro-uramidobenzoïque.



Acide δ-nitro-uramidobenzoïque ou nitro-uramidodraconylique.

traités par la potasse à l'ébullition, se transforment dans le même acide β-azimidobenzoïque, avec dégagement d'ammoniaque et d'acide carbonique. On ne peut donc attribuer à l'acide β-azimido-benzoïque que la formule :



car, en adoptant les idées de M. Kekulé sur la constitution des

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1878.

correspondants, il devrait dans cette réaction, se former deux acides isomériques



ce qui n'a pas lieu.

G. DE B.

Sur l'amarine; par M. Ad. CLAUS (1).

L'auteur a fait réagir 1 molécule de chlorure de benzyle et deux molécules d'eau sur deux molécules de *diméthylamarine*. Dans ces conditions, il se forme une base oxygénée, l'*hydrométhylbenzylamarine*, et le chlorométhylate d'une base également oxygénée, ou *chlorométhylate d'hydrodiméthylamarine*. Voici la réaction indiquée par l'auteur :



L'*hydrométhylbenzylamarine* se présente sous la forme de beaux cristaux incolores, fusibles à 208°, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, très solubles dans le chloroforme. La nouvelle base possède des propriétés basiques peu marquées. Le *chlorhydrate* $\text{C}^{29}\text{H}^{28}\text{Az}^2\text{O} \cdot \text{HCl}$, constitue de petits cristaux fondant d'abord à 102° en perdant de l'eau, se solidifiant ensuite, pour fondre de nouveau à 205°. L'ammoniaque précipite la base de la solution de ses sels. Le *chloroplatinate* $(\text{C}^{29}\text{H}^{28}\text{Az}^2\text{O} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4 + 2\text{H}^2\text{O}$, est en belles aiguilles orangées fusibles à 168°.

Le *chlorométhylate d'hydrodiméthylamarine* constitue une masse sirupeuse se solidifiant dans le vide sec ; il est très soluble dans l'eau, le chloroforme, l'alcool, insoluble dans l'éther. La solution chloroformique le laisse déposer sous la forme d'aiguilles blanches très fines, fondant à 168°. La solution aqueuse n'est pas précipitée par l'ammoniaque ; elle l'est même à froid par la potasse, et la base mise en liberté dans ces conditions peut être également obtenue par l'action de l'oxyde d'argent. Le *sel de platine* du *chlorométhylate d'hydrodiméthylamarine* fond à 244°, est très soluble dans l'alcool et dans l'eau acidulée.

L'*hydrotriméthylamarine* $\text{C}^{21}\text{H}^{17}(\text{CH}^3)_3\text{Az}^2\text{O}$, est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Elle cristallise en gros prismes transparents et brillants, qui ne tardent pas

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2396.

à perdre leur éclat ; elle fond à 158° en un liquide incolore. Elle possède des propriétés basiques beaucoup plus énergiques que l'hydrométhylbenzylamarine, et se dissout avec la plus grande facilité dans l'acide acétique. Le *chlorhydrate* est tout à fait différent du chlorométhylate isomérique décrit plus haut. Il est en gros cristaux transparents, à deux axes optiques, fusibles à 204°, peu solubles dans l'eau, presque insolubles dans le chloroforme. La base est précipitée de sa solution chlorhydrique par l'ammoniaque. Le *chloroplatinate* cristallise avec deux molécules d'eau. Il possède la composition normale. Il fond à 195°, est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool.

L'auteur a étudié la *dibenzylamarine*.

L'*iodhydrate* de cette base $C^{21}H^{16}(C^7H^7)^2Az^2.HI$ se dépose de sa solution alcoolique ou chloroformique en tables incolores, fusibles à 195°. Il est peu soluble dans l'eau. L'ammoniaque le décompose en précipitant la base. Le *biiodure*, $C^{21}H^{16}(C^7H^7)^2Az^2.HI.I_2$, cristallise du sein de l'alcool, en aiguilles dorées ; traité par la potasse ou par l'oxyde d'argent, il est décomposé avec formation de dibenzylamarine.

La *dibenzylamarine* n'est pas oxydée par l'acide chromique, mais l'acide azotique étendu ($d=1,13$) l'oxyde assez facilement. Il se forme, dans ces conditions, les acides benzoïque et paranitrobenzoïque, et deux autres composés jaunes très bien cristallisés. On obtient ces composés en quantité notable, si l'on chauffe, pendant 3 à 4 heures seulement, à 180-200°, le mélange de dibenzylamarine et d'acide nitrique. Si on chauffe plus longtemps ou si on laisse la température s'élever à 250°, on n'obtient que les acides benzoïque et paranitrobenzoïque.

L'auteur considère l'un des composés jaunes plus haut mentionnés comme un *acide azobenzoïque*. Il termine son mémoire en discutant les formules de constitution des amarines substituées.

W. C.

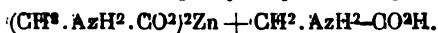
Sur quelques nouveaux acides amidés ayant une constitution analogue à celle de l'acide hippurique ; par M. T. CURTIUS (1).

Acide hippurique. — L'action du chlore permet de purifier facilement l'acide hippurique des herbivores : une solution bouillante d'acide hippurique brut est traitée par un courant rapide de

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 26, p. 145-208.

chlore jusqu'à ce qu'elle présente nettement l'odeur de ce réactif; on filtre chaud, et on refroidit brusquement. Il suffit ensuite d'une seule cristallisation dans l'eau, en présence de noir animal, pour obtenir de l'acide hippurique parfaitement blanc et fusible à 187°.

Glycocolle. — Le glycocolle parfaitement pur a une densité de 1,1607; il brunit à 228° et ne fond qu'à 232–236°. Suivant l'auteur, les combinaisons du glycocolle avec le baryum, le sodium et le thallium n'existent pas : les corps cristallisés qu'on a décrits comme étant ces combinaisons ne renferment que des traces de métal, et sont du glycocolle presque pur. Au contraire, la combinaison zincique existe, mais elle est très instable : il suffit de la faire bouillir avec de l'eau pour qu'elle laisse déposer de l'oxyde de zinc, tandis qu'il reste en solution un corps ayant pour composition



Action du chlorure de benzoyle sur le glycocolle argentique. — Outre l'acide hippurique, ces deux corps fournissent en réagissant l'un sur l'autre deux acides ayant pour formule $\text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{Az}^3\text{O}^4$ et $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{Az}^3\text{O}^4$ (voy. t. 37, p. 214). Ces deux derniers se forment en quantité notable quand on emploie un excès de chlorure de benzoyle. Il convient de chauffer au réfrigérant ascendant un mélange de glycocolle argentique, de benzine et de chlorure de benzoyle, jusqu'à ce qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique; on laisse alors refroidir, puis on évapore à sec au bain-marie. On épuise le produit brut par l'alcool absolu bouillant, qui laisse insolubles le chlorure d'argent et l'acide en C^{10} , et qui dissout l'acide hippurique et l'acide en C^{11} ; ces deux derniers sont ensuite séparés l'un de l'autre par l'action du chloroforme chaud qui ne dissout que l'acide hippurique; il ne reste plus enfin qu'à faire recristalliser dans l'eau chacun des acides obtenus.

Acide $\text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{Az}^3\text{O}^4$. — Ce corps est dédoublé par les acides minéraux et par les alcalis à l'ébullition en donnant, comme produits finaux, du glycocolle et de l'acide benzoïque; mais si l'on opère avec précaution, on obtient comme termes intermédiaires du glycocolle et de l'acide hippurique. On peut donc envisager cet acide comme l'acide *hippuryl-amidouécétique* et lui donner la constitution $\text{C}^6\text{H}^2\text{CO} \cdot \text{AzH} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{AzH} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CO}^2\text{H}$.

Il se présente en lamelles orthorhombiques, transparentes et brillantes, fusibles à 206°, 5, absolument insolubles dans l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone à froid, solubles dans l'alcool bouillant, très solubles dans l'alcool à 30 %.

Le sel d'argent, $C^{11}H^{11}Az^3O^4Ag$ s'obtient par double décomposition sous la forme d'un précipité blanc, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'ammoniaque; il cristallise dans l'eau chaude. A l'état humide, il noircit à la lumière; à l'état sec, il se conserve mieux et peut être porté sans s'altérer à 105° .

Le sel de thallium, $C^{11}H^{11}Az^3O^4Tl$ cristallise par évaporation dans le vide en lamelles clinorhombiques, solubles dans l'ammoniaque et dans l'alcool chaud.

Le sel de baryum $(C^{11}H^{11}Az^3O^4)^2Ba + 5H^2O$ est en lamelles d'apparence quadratique, très solubles dans l'alcool et dans l'eau.

Le sel de cuivre $(C^{11}H^{11}Az^3O^4)^2Cu + 3\frac{1}{2}H^2O$ cristallise dans l'eau chaude en prismes orthorhombiques bleus, solubles dans l'ammoniaque; il perd à 110° son eau de cristallisation en devenant vert.

Le sel de zinc $(C^{11}H^{11}Az^3O^4)^2Zn + 1\frac{1}{2}H^2O$ cristallise par évaporation dans le vide en aiguilles ou en lamelles qui perdent à 110° leur eau de cristallisation.

L'éther $C^{11}H^{11}Az^3O^3.C^2H^5$ peut être obtenu soit par l'action de l'iodeure d'éthyle sur le sel d'argent, soit par l'action du gaz chlorhydrique sur une solution alcoolique de l'acide : lamelles brillantes, fusibles à 117° , peu solubles dans l'éther, assez solubles dans le chloroforme, très solubles dans l'alcool.

L'amide $C^{11}H^{11}Az^3O^3.AzH^2$, obtenue par l'action de l'ammoniaque aqueuse sur l'éther, est en grandes lamelles triclinales, fusibles à 202° , assez solubles dans l'eau et dans l'alcool chaud, peu solubles dans l'éther, insolubles dans le chloroforme et dans la benzine. Son *chlorhydrate* est très instable : l'eau froide suffit pour le résoudre en ses éléments.

Acide $C^{10}H^{12}Az^3O^4$. — Il cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles microscopiques, insolubles dans le chloroforme, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool absolu, solubles dans l'alcool à 30 %. Il brunit à 230° et fond en se décomposant entièrement vers 140° .

Ce corps rougit le papier de tournesol; pourtant il ne paraît pas former de sels bien définis. En solution ammoniacale, il donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc, amorphe, soluble dans l'ammoniaque, dont la composition n'est pas constante. Il donne avec la liqueur de Fehling une coloration qui varie du rouge au violet suivant la concentration des solutions.

Les acides et les alcalis le dédoublent à chaud en donnant du

glycocolle, de l'acide benzoïque, et un corps azoté incristallisable qui dégage de l'ammoniaque par l'action de la potasse. Si l'on opère ce dédoublement avec ménagement, on peut isoler comme terme intermédiaire de l'acide hippurique. AD. F.

Dérivés uréliques et sulfo-uréliques de l'acide phtalique;
par M. A. PIUTTI (1).

En chauffant l'urée avec l'anhydride phtalique à 130°, l'auteur, comme précédemment M. Grimaux et M. Biedermann, a obtenu de la phtalimide. Mais si l'on n'atteint que 124° ou même 112°, et si l'on arrête la réaction dès qu'il commence à se dégager de l'acide carbonique, on obtient l'*acide phtalurique*. On lave le produit à l'eau, puis à l'éther et on le fait cristalliser dans l'eau bouillante d'où il se dépose en petites étoiles brillantes. L'acide phtalurique $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{AzH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix} \text{COAzH}^2$ est soluble dans l'alcool. Il se dissout à

99° dans 28,9 parties d'eau. Chauffé à 150-210°, il est décomposé et se transforme en phtalimide $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{AzH}$, qui fond ensuite à 229°. On n'a pas pu obtenir l'anhydride ou uréide phtalique par l'action de la chaleur seule. Le *sel de baryum* $(C^6H^4 \text{Az}^2 \text{O}^4)^2 \text{Ba}$ est assez soluble dans l'eau et cristallise en aiguilles anhydres. Le *sel de sodium* $C^6H^4 \text{Az}^2 \text{O}^4 \text{Na} + 2H^2O$, cristallise en longues aiguilles. Le *sel d'argent* $C^6H^4 \text{Az}^2 \text{O}^4 \text{Ag}$, peu soluble dans l'eau froide, se présente en aiguilles plumeuses.

Comme produits secondaires de la préparation de l'acide phtalurique, on obtient de la phtalimide et du phtalate acide d'ammonium.

Phtaluréide $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{AzH} \\ \text{CO} \cdot \text{AzH} \end{smallmatrix} \text{CO}$. — Elle se produit lorsque l'on fait agir à une douce chaleur l'oxychlorure de phosphore sur l'acide phtalurique. On verse le produit de la réaction dans l'éther et on fait cristalliser le précipité dans l'eau bouillante d'où la phtaluréide se dépose en aiguilles étoilées.

L'alcool chaud l'abandonne en longues aiguilles soyeuses. La phtaluréide se décompose vers 185-190° en acide cyanurique et phtalimide. Sa solution aqueuse chaude donne avec l'azotate d'ar-

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 214, p. 17 à 30.

gent ammoniacal une combinaison argentique $C^6H^5AgAz^2O^3$ qui se dépose par le refroidissement en longues aiguilles déliées.

Acide thiophthalurique $C^6H^4 \begin{smallmatrix} < \\ CO.AzH.CO.S.AzH^3 \\ COOH \end{smallmatrix}$. — On obtient

ce composé lorsqu'on chauffe à 130° la sulfo-urée et l'anhydride phtalique, en proportions moléculaires, et qu'on lave le produit à l'eau, puis à l'éther. Si la température dépasse 130° , il se produit un dégagement de COS.

L'acide thiophthalurique est à peu près insoluble dans l'éther et dans la benzine. Il se dissout dans l'alcool, qui l'abandonne en aiguilles brillantes.

Il cristallise dans l'eau bouillante en lamelles nacrées, fusibles à $171-172^\circ$, avec décomposition et formation de phtalimide et dégagement de AzH^3 et de COS.

Le *thiophthalurate de baryum* $(C^6H^7Az^2O^3S)^2Ba + 7H^2O$ cristallise en aiguilles feutrées, qui perdent une partie de leur eau sur l'acide sulfurique et le reste à la température de décomposition du sel.

Désulfuration de l'acide thiophthalurique. — Lorsqu'on fait bouillir la solution alcoolique de cet acide avec de l'oxyde de mercure précipité, il est décomposé avec production d'acide phtalique, de phtalate mono-éthylque et d'urée.

Le cuivre métallique agit à 130° , sous pression, sur l'acide thiophthalique, dissous dans l'alcool absolu, en produisant du phtalate d'éthyle et de la sulfo-urée. A une température supérieure, la décomposition est plus profonde.

ED. W.

Sur quelques dérivés du styrol; par MM. A. BERNTHSEN
et Fr. BENDER (1).

Paramidostyrol. — Ce corps, déjà obtenu avec l'acide paramidocinnamique par réduction de l'éther éthylique de l'acide paranitrocinnamique, peut être obtenu directement en chauffant l'acide paramidocinnamique dans un bain de paraffine jusqu'à ce que le dégagement d'acide carbonique ait cessé. On purifie le produit jaunâtre obtenu en le dissolvant dans un acide et en précipitant la solution par la soude caustique; il ne peut être cristallisé et fond de 76° à 81° . L'analyse répond à la formule:



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1982.

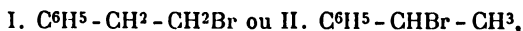
Le chloroplatinate ne peut également pas être obtenu à l'état cristallisé.

Lorsqu'on soumet à la distillation sèche un mélange de sable et du sel barytique de l'acide paracoumarique, on obtient, en très petite quantité, une huile presque incolore, douée d'une odeur de phénol et peu soluble dans l'eau. Ce corps est probablement l'*oxystyrol* $C^6H^4 < \begin{smallmatrix} OH \\ C^2H_3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (4) \end{smallmatrix}$; il ne fournit aucune coloration avec le perchlorure de fer, mais se combine avec l'acide bromhydrique.

Brométhylbenzine. — Le styrol se combine facilement à l'acide bromhydrique: on mélange 1 volume du premier corps avec trois volumes d'une solution d'acide bromhydrique saturée à 0°; on agite et, au bout de 2 à 4 jours on recueille le liquide, qu'on lave successivement avec l'eau et le carbonate de soude, et qu'on dessèche finalement sur le chlorure de calcium.

La brométhylbenzine $C^6H^5C^2H^4Br$ est un liquide jaune, dont l'odeur rappelle celle du chlorure de benzyle; son poids spécifique est égal à 1,3108 à 23°; il se colore peu à peu lorsqu'on le conserve et se décompose en styrol et acide bromhydrique lorsqu'on le distille; on obtient en même temps des hydrocarbures lourds. Le brome peut être éliminé par l'action de l'amalgame de sodium.

Le styrol, en fixant les éléments d'une molécule d'acide bromhydrique, peut donner naissance à deux corps différents dont la constitution peut être représentée par les formules:



ce qui les rangerait dans les séries α ou β des dérivés de l'acide cinnamique.

Les recherches des auteurs tendent à prouver que la brométhylbenzine possède la formule de constitution I. En faisant agir la vapeur de brome sur l'éthylbenzine en ébullition, M. Berthelot a, en effet, obtenu un corps $C^6H^5 - CHBr - CH^3$ (t. 10, p. 343); celui-ci, étudié plus tard par M. Radziszewsky, et soumis à l'action de la benzine et de la poudre de zinc, a fourni le diphenyléthane $(C^6H^5)_2CH - CH^3$, distillant à 268-270°, qui peut être facilement transformé en benzophénone.

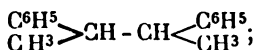
En traitant dans les mêmes conditions la brométhylbenzine du styrol, on obtient une huile fluorescente dont il est impossible d'isoler le diphenyléthane. On sépare le produit en deux portions,

l'une distillant de 260 à 270°, l'autre de 287 à 295°; toutes deux fournissent par oxydation un même acide, fusible à 184-186°, de la formule $C^{15}H^{12}O^3$ et cristallisant dans l'alcool étendu en longues lamelles incolores et irisées. On n'obtient pas trace d'acide benzoïque ou de benzophénone, qui devrait se former si la brométhylbenzine possédait la formule II et avait donné naissance au diphenyléthane. Le corps $C^6H^5-CH^2-CH^2Br$ devrait, par contre, donner naissance au dibenzyle lorsqu'on le traite par la poudre de zinc et la benzine. Les auteurs supposent qu'une partie de la brométhylbenzine perd d'abord les éléments de l'acide bromhydrique; le styrol régénéré réagit sur une molécule de brométhylbenzine et il se produit un hydrocarbure



l'oxydation déterminerait la rupture de la chaîne à l'endroit de la double liaison; un groupe CH^2 serait transformé en CO, et on aurait un acide acétonique $C^{15}H^{12}O^3$. Celui qui se forme dans cette réaction n'est pourtant pas identique avec l'acide acétonique, $C^6H^5-CH^2-CO-C^6H^4-CO^2H$, déjà connu.

Les auteurs ont pourtant obtenu, par l'action de la benzine et de la poudre de zinc, une très petite quantité d'un hydrocarbure probablement identique avec le diphenyldiméthyléthane,



sa formation ne s'explique que si la brométhylbenzine obtenue à l'aide du styrol contient un peu du corps de M. Berthelot.

Il est digne de remarque que, contrairement à ce qui a lieu d'ordinaire, l'halogène tendrait ici à se fixer à l'atome de carbone le plus hydrogéné.

H. G.

Constitution des acides cinnamiques halogénés;

par M. J. FLÄGEL (1)

En chauffant l'acide phénylpropionique dibromé avec la potasse alcoolique, M. Glaser a obtenu, comme on sait, deux acides cinnamiques monobromés différents, pour lesquels on a créé les séries α et β des dérivés de l'acide cinnamique. On ne possédait aucune donnée certaine sur la constitution respective de ces acides; l'auteur a cherché à éclaircir ce point en déduisant la

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 15, p. 1943.

constitution de l'acide cinnamique α -chloré de son mode de préparation.

On chauffe à 100-110° un mélange du sel sodique de l'acide monochloracétique, d'aldéhyde benzoïque et d'anhydride acétique; on distille le produit de la réaction avec la vapeur d'eau, et l'on obtient un corps cristallisant dans l'éther de pétrole sous la forme d'aiguilles fusibles à 142°, qui n'est autre que l'acide cinnamique α -chloré, dont la formule de constitution est certainement $C^6H^5-CH=CCl-COOH$.

L'acide bromacétique ne réagit malheureusement pas sur l'aldéhyde benzoïque; on n'a donc pu obtenir ainsi l'acide cinnamique α -bromé; mais les sels de cet acide se comportent comme ceux de l'acide chloré, dont les sels de potassium et de sodium sont peu solubles. L'acide cinnamique bromé, rangé dans la série α , a également un point de fusion plus élevé que l'acide β . Ces diverses analogies confirment donc l'idée première de M. Glaser. Les dérivés halogénés de l'acide cinnamique se rapprochent, du reste, de ceux de l'acide crotonique, dont les dérivés α ont également le point de fusion le plus élevé.

Lorsqu'on chauffe l'acide cinnamique β -bromé avec l'acide iodhydrique, une transposition moléculaire a lieu et le dérivé α distille; l'acide cinnamique β -chloré ne partage pas cette propriété.

H. G.

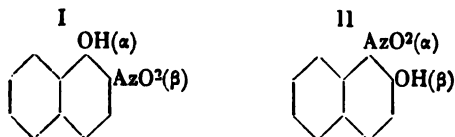
Sur la constitution des nitronaphtols; par M. R. WORMS (1).

On connaît jusqu'ici trois nitronaphtols. Quant aux deux premiers, dérivés tous deux de l' α -naphtol, MM. Liebermann et Dittler ont montré que les deux groupes substitués se trouvent dans le même noyau et occupent les positions α et para, dans le cas de l' α -nitro- α -naphtol; tandis que le groupe AzO^2 occupe la position β dans le β -nitro- α -naphtol; l'amido-naphtol correspondant à ce dernier ne fournit pas la β -naphtoquinone. La constitution du troisième nitronaphtol, dérivé du β -naphtol est, au contraire, connue; on a constaté que les groupes AzO^2 et OH se trouvent dans le même noyau et occupent les positions ortho voisines α et β .

L'auteur a soumis à une nouvelle étude le β -nitro- α -naphtol, qu'il a préparé à l'aide d'un dérivé nitré de la benzo- α -naphthalide; la formation d'une base anhydrique et les indications déjà four-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1813.

nies par MM. Liebermann et Dittler ont permis de conclure que le 6-nitro- α -naphtol possède certainement la formule de constitution I, son isomère, l' α -nitro-6-naphtol possédant, comme on sait, la constitution II :



On voit à l'examen de ces formules qu'il est assez peu explicable que les deux amidonaphtols correspondants ne fournissent pas la 6-naphtoquinone, qu'on n'a obtenue jusqu'ici qu'avec l' α -nitro-6-naphtol.

Benzo- α -naphthalide $C^{10}H^7.AzH.CO.C^6H^5$. — On la prépare d'après le procédé indiqué par MM. Hubner et Ebell (1); on la purifie en la dissolvant dans l'alcool étendu et en précipitant par huit volumes d'eau bouillante. Le produit obtenu est recristallisé dans l'acide acétique cristallisable; il est fusible à 158° et cristallise en aiguilles incolores, solubles dans l'alcool et l'acide acétique cristallisable. L'acide chlorhydrique le décompose à chaud.

Benzo- α -naphthalide paranitrée $C^{10}H^6(AzO^2)AzH.CO.C^6H^5$. — On étend 3 grammes d'acide nitrique fumant de huit fois leur volume d'acide acétique cristallisable, et on introduit peu à peu dans le mélange, en refroidissant, une solution tiède de 10 grammes de benzonaphtalide pure dans l'acide acétique cristallisable. Au bout de peu de temps, le dérivé paranitré se dépose en prismes brillants; on filtre, on lave avec un peu d'alcool étendu et on fait cristalliser dans l'acide acétique cristallisable. Ce corps est fusible à 224° ; c'est un dérivé paranitré, puisqu'il a été transformé par l'action directe des alcalis en α -nitro- α -naphtol, dont la constitution a été établie par les recherches de MM. Liebermann et Dittler.

Benzo- α -naphthalide orthonitrée, $C^{10}H^6(AzO^2)AzH.CO.C^6H^5$. —

Le dérivé orthonitré se trouve, dans le liquide filtré du dérivé para, séparé par cristallisation; on l'isole en précipitant la solution par l'eau froide; au bout d'une heure, on recueille le précipité sur filtre et on fait cristalliser dans l'alcool étendu. La benzo- α -naphthalide orthonitrée cristallise en petites aiguilles jaunes, fusibles à 174° , solubles dans les dissolvants ordinaires.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 208, p. 321.

En la faisant bouillir avec la potasse caustique et en décomposant par un acide le sel potassique formé, on obtient un nitronaphtol qui cristallise dans l'eau en belles aiguilles fusibles à 128°. C'est le 6-nitro- α -naphtol, déjà obtenu par MM. Liebermann et Dittler. On peut facilement le séparer de l' α -nitro- α -naphtol par une simple distillation avec la vapeur d'eau; l' α -nitro- α -naphtol n'est pas entraîné et cette propriété fait ressortir l'analogie de ces deux nitronaphtols avec l'ortho et le paranitrophénol.

Le 6-nitro- α -naphtol peut être également obtenu par oxydation du nitrosonaphtol découvert par M. Fuchs (t. 24, p. 413; il peut être ainsi préparé plus avantageusement. L'auteur a transformé son produit de réduction en une base anhydridique et a démontré par là que les deux groupes substitués sont voisins.

Ether benzoïque du 6-nitroso- α -naphtol, $C^{10}H^8 \begin{matrix} \diagup OC^7H^5O(\alpha) \\ \diagdown AzO(6) \end{matrix}$.

— On n'opère que sur de petites quantités pour préparer ce corps qui se résinifie facilement. Trois grammes de 6-nitroso- α -naphtol-sodium sont introduits dans trois grammes de chlorure de benzoyle. On refroidit; le mélange se solidifie et on laisse déposer sous l'eau pendant quelques heures; on filtre et on élimine l'acide benzoïque en lavant avec une solution de carbonate de sodium. On fait cristalliser dans l'acide acétique cristallisable ou dans un mélange de chloroforme et d'acétone; on obtient de petits cristaux fusibles à 162°.

Benzényl-6-amido- α -naphtol, $C^{10}H^8 \begin{matrix} \diagup O-C-C^6H^5 \\ \diagdown Az \end{matrix}$. — On l'ob-

tient en réduisant le corps précédent par l'étain et l'acide chlorhydrique; on refroidit lorsque la réaction devient trop violente et l'on obtient finalement un sel double d'étain, qui cristallise en aiguilles dans l'éther de pétrole. En décomposant ce sel par l'hydrogène sulfuré et en évaporant la solution filtrée, on obtient de petits cristaux de la nouvelle base anhydridique, solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique cristallisable, et fusibles à 122°; on purifie la base, de préférence, en la sublimant.

L' α -nitro-6-naphtol, qui a été transformé en 6-naphtoquinone, étant, comme le 6-nitro- α -naphtol un dérivé ortho, l'auteur a cherché à obtenir, en suivant la même voie, la base anhydridique correspondante, qui n'a pas été étudiée par MM. Liebermann et Jacobson.

Ether benzoïque de l' α -nitroso-6-naphtol. — Se prépare

comme l'éther correspondant du nitrosonaphtol isomère. — Petits cristaux jaunes, peu solubles dans l'eau et dans l'éther de pétrole, solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique cristallisable, et fusibles à 114°.

Benzényl- α -amido-6-naphtol, $C^{10}H_6$ $\begin{matrix} \diagup O-C-C^6H_5 \\ \diagdown \text{Az} \end{matrix}$.. — On réduit

l'éther décrit ci-dessus par l'étain et l'acide chlorhydrique; la réduction est terminée lorsque celui-ci est complètement dissous. Le sel double d'étain cristallise par refroidissement et peut être purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole. La base mise en liberté après élimination de l'étain est purifiée par sublimation et constitue de longues aiguilles, fusibles à 120°; cette base est plus soluble dans les divers dissolvants que celle déjà décrite.

On voit par la préparation des deux bases anhydriques de l' α -nitro- β -naphtol et du β -nitro- α -naphtol, que les deux groupes substitués sont voisins. Ce nouveau fait vient s'ajouter à celui déjà connu que ces groupes sont dans le même noyau; l'un de ces corps est enfin un dérivé de l' α -naphtol, l'autre dérive du β -naphtol. Les deux formules de constitution indiquées en commençant sont la conclusion naturelle de ce travail.

Un seul point reste à élucider: la β -naphthoquinone est un dérivé ortho α - β qu'on obtient par oxydation de l' α -amido- β -naphtol; aucune raison théorique ne permet d'expliquer pourquoi le β -amido- α -naphtol ne fournit pas également la β -naphthoquinone. L'auteur suppose que lorsqu'on fait agir le mélange d'acide chromique sur ce dernier amidonaphtol, il se produit un sulfate ou un chromate insoluble de l'amido-naphtol, qui résiste alors à l'action de l'oxydant.

H. B.

Action du chloroforme sur la naphthaline en présence du chlorure d'aluminium; par MM. M. HENIG et F. BERGER (1).

On chauffe au bain-marie, dans un appareil à reflux, 50 grammes de naphthaline avec 20^{cc} de chloroforme anhydre jus qu'à dissolution de la naphthaline, puis on ajoute du chlorure d'aluminium par petites portions tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. On verse ensuite dans l'eau bouillante, on filtre, on évapore à sec, et on soumet le résidu à la distillation sèche. On recueille vers 230° de la naphthaline inaltérée; lorsque ce corps a entière-

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 2, p. 608.

ment distillé, on fait le vide dans l'appareil; le thermomètre monte rapidement, et l'on recueille au delà de 360° un liquide fortement coloré; il reste dans l'appareil distillatoire un résidu volumineux de charbon poreux.

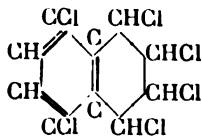
Le liquide distillé est versé dans de l'acétate d'éthyle : au bout de quelques heures, il s'est séparé une matière solide qu'on lave à l'acétate d'éthyle et qu'on purifie par cristallisations répétées dans l'alcool bouillant. On obtient finalement des lamelles blanches, fusibles à $189-190^{\circ}$ (non corr.), très solubles à froid dans l'acétone, le chloroforme, la benzine, le xylène, très solubles à chaud dans l'éther, l'alcool amylique, l'acétate d'éthyle, moins solubles dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'acide acétique cristallisable. Ce corps a pour composition $C^{14}H^{10}$, mais en raison de son point d'ébullition élevé, sa formule est sans doute $(C^{14}H^{10})^n$.

Indépendamment de ce corps, il se forme dans la réaction précédente deux autres carbures, qu'on parvient à isoler en soumettant le produit brut à des cristallisations fractionnées : ces carbures, qui sont d'ailleurs peu abondants, fondent l'un à 215° , l'autre à $170-175^{\circ}$ (non corr.).

AD. F.

Sur les naphthalines α et β -dichlorées ; par M. O. WIDMAN (1).

L'auteur a contrôlé tout spécialement un fait qui ne peut être interprété à l'aide de la formule actuelle de la naphthaline (formule de Graebe). Lorsqu'on fait agir le chlore sur les naphthalines α et β -dichlorées, déjà décrites par l'auteur (t. 28, p. 505) on obtient, en effet, le même tétrachlorure, qui, chauffé avec l'acide nitrique étendu, fournit un seul et même acide phthalique dichloré; ce même acide phthalique se forme par oxydation de la naphthaline β -dichlorée; le tétrachlorure a donc certainement la formule de constitution :



Ce fait est d'autant moins explicable qu'on ne peut admettre ici une transposition moléculaire; ce tétrachlorure, traité par la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* t. 15, p. 2160.

potasse alcoolique, fournit, en effet, une naphthaline tétrachlorée dont les deux noyaux contiennent chacun deux atomes de chlore.

Lorsqu'on fait agir le chlore sur le dérivé α -dichloré, on obtient, en outre du tétrachlorure que fournit également le dérivé β , un tétrachlorure liquide ; la naphthaline α -dichlorée ne fournit pas de dérivé mononitré qui puisse être isolé. Ce dernier fait n'est pas sans analogies ; quoi qu'il en soit, l'auteur a recommencé la préparation de ce corps.

On fait bouillir le tétrachlorure $C^{10}H^8Cl^4$ avec un grand excès de potasse alcoolique jusqu'à ce que toute trace du produit primitif ait disparu. Tout le produit de la réaction distille de 280 à 282°, et le point de fusion reste constant après sept cristallisations. La naphthaline α -dichlorée tout à fait pure fond à 38° et non à 35-36° comme on l'a indiqué jusqu'ici ; soumise à l'action du chlore, elle fournit également un tétrachlorure identique à celui qu'on a obtenu jusqu'ici. Le problème reste donc à résoudre.

Pendant la préparation de la naphthaline α -dichlorée, il se forme également un dérivé ι -dichloré, isomérique, qu'on retrouve dans les dernières eaux-mères du dérivé α et qui cristallise dans l'alcool sous la forme de lames rhombiques, fusibles à 120°, solubles dans l'alcool chaud. Des dix dérivés bisubstitués prévus par la théorie, c'est le neuvième isomère connu et décrit. MM. Claus et Ehler ont récemment (t. 38, p. 16) décrit une dixième naphthaline dichlorée. Les propriétés de ce dérivé diffèrent tellement de celles des autres isomères que l'auteur croit nécessaire une confirmation de ce travail.

H. G.

Sur la dibromonaphthaline provenant du β -naphtol ;
par M. F. CANZONERI (1).

L'auteur est parti du monobromo- β -naphtol de M. Smith (fondant à 82-84°) et a fait agir sur ce corps les bromures de phosphore dans l'espoir d'arriver à une naphthaline dibromée. Le pentabromure de phosphore ne lui ayant pas donné de résultats favorables, il a eu recours à l'action du tribromure.

On chauffe dans une cornue 10 grammes de monobromo- β -naphtol avec 15 grammes de PBr^3 ; lorsqu'on chauffe légèrement il se manifeste une vive réaction, qu'il est nécessaire de calmer

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 42, p. 424.

en refroidissant; il se dégage HBr . Lorsque la réaction est terminée, on chauffe graduellement; elle reprend alors avec moins d'énergie et en poussant la température au rouge, il distille un mélange de PBr_3 inaltéré, d'une huile jaunâtre et d'un troisième corps jaune, huileux, qui se solidifie immédiatement dans le réfrigérant.

On distille la deuxième partie, qui alors se solidifie dans le réfrigérant, et on purifie le produit par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi des prismes clinorhombiques, fusibles à $67-68^\circ$, solubles dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau. C'est une naphthaline dibromée de la formule $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{Br}^2$. Les rendements sont peu élevés; en opérant chaque fois sur 15-20 grammes de naphtol bromé, on obtient 10 % de dibromonaphthaline.

L'acide nitrique fumant paraît transformer la dibromonaphthaline en dérivé mononitré qui forme des aiguilles fusibles à $100-105^\circ$.

Dans la préparation de la dibromonaphthaline, on obtient en dernier lieu une huile qui se solidifie dans le réfrigérant; elle est constituée par la β -monobromonaphthaline. On n'en obtient toutefois que des quantités très faibles.

L'auteur a également préparé les dérivés acétylé et nitrosé du monobromo-6-naphtol; le premier forme un liquide dense, jaunâtre, qui bout sans décomposition à 215° sous la pression de 20 mm.

Le dérivé nitrosé cristallise dans l'éther, en cristaux verts, fusibles à $64-65^\circ$, qui sont très instables.

L'auteur, en se basant sur des considérations théoriques pour lesquelles nous renvoyons au mémoire original, attribue à la dibromonaphthaline obtenue par lui la formule de constitution suivante:



G. DE B.

Sur la diméthilynaphthaline; par M. G. GIOVANNONI (1).

L'auteur part de la dibromonaphthaline de M. Glaser, fusible à 81° . On fait bouillir 100 grammes de cette substance dissoute dans le toluène avec 350 grammes d'iodure de méthyle et 40 grammes de sodium au réfrigérant à reflux. Lorsque la réaction est achevée,

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 12, p. 147.

on chauffe à 150° pour éliminer l'excès d'iodure de méthyle et de toluène et on épuise le résidu par l'éther; la dissolution est soumise à la distillation fractionnée dans le vide. On obtient ainsi 20 gr. de liquide bouillant à 135-140°, sous la pression de 12^{mm}; le produit est loin d'être pur; il renferme de la dibromonaphtaline isolée à côté d'un peu de naphtaline régénérée. On enlève la dibromonaphtaline par une ébullition prolongée sur du sodium et la naphtaline en chauffant dans le vide à 100°.

On peut aussi préparer le picrate de la diméthylnaphtaline et décomposer par l'ammoniaque le produit purifié par cristallisation; la dibromonaphtaline n'est pas précipitée par l'acide picrique.

On distille l'hydrocarbure dans le vide; il passe à 110° sous la pression de 6^{mm}. La densité de vapeur de la diméthylnaphtaline correspond à la formule $C^{12}H^{12}$: c'est un liquide incolore, réfringent, doué d'une légère odeur de naphtaline; il ne se solidifie pas à - 18°; il bout au-dessus de 265° en se décomposant en partie. Sa densité à 20° = 1,057.

Le picrate de diméthylnaphtaline forme de belles aiguilles orange, assez solubles à chaud dans l'alcool, très solubles dans l'éther, fusibles à 139°.

Le brome agit à froid sur la diméthylnaphtaline; il paraît se former deux corps différemment solubles dans l'éther; la partie la moins soluble, fusible à 184° est probablement un produit d'addition, qui contient 6 atomes de brome: $C^{12}H^{12}Br^6$; le corps plus soluble est un produit de substitution tribromé $C^{12}H^9Br^3$, fusible à 145-147°. L'acide sulfurique transforme à 120° la diméthylnaphtaline en un dérivé monosulfoné, qu'on isole en passant par le sel de plomb; ce sel décomposé par H^2S fournit l'acide libre, sous la forme d'écaillés blanches, déliquescentes.

Le sel de potassium a pour formule $C^{12}H^{11}(SO^3K) + H^2O$; il cristallise en lamelles blanches, nacrées, très hygroscopiques. Ce sel, fondu avec l'hydrate de potassium, n'a donné que des produits résineux impossibles à purifier.

G. DE B.

Sur l'amylnaphtaline synthétique; par M. T. LEONE (1).

En faisant agir sur l'acide lapacique l'acide iodhydrique et le phosphore, M. Paterno a obtenu un hydrocarbure bouillant à 304-306°, qu'il a supposé être la 6-amylnaphtaline. Pour vérifier cette

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 42, p. 209.

hypothèse, l'auteur a entrepris la préparation de l'amylnaphtaline, en faisant agir le sodium sur un mélange de α -monobromonaphtaline et de bromure d'amyle; on opère en dissolution étherée. La réaction est si énergique qu'il est nécessaire de refroidir; on abandonne le mélange pendant quelques heures à lui-même et on achève la réaction en chauffant légèrement. Par évaporation de l'éther et distillation fractionnée du résidu, on parvient à isoler une huile bouillant de 290-315° à côté d'une petite quantité de *dinaphtyle*.

La portion 290-315° est purifié par une ébullition prolongée sur du sodium; elle distille alors sans décomposition à 303°, sous la forme d'un liquide incolore, plus léger que l'eau, qui est constitué par l'amylnaphtaline.

Cet hydrocarbure donne avec l'acide picrique un composé qui cristallise en aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 85-90°; le picrate d'amylnaphtaline provenant de l'acide lapacique fond à 140-141°; les deux hydrocarbures ne sont donc pas identiques, mais seulement isomériques.

G. DE B.

Sur l'éthylanilide de l' α -naphtoquinone; par M. Leo ELSBACH (1).

L'auteur a étendu ses recherches sur les anilides des naphtoquinones, (t. 38, p. 20) aux combinaisons de l' α -naphtoquinone avec l'éthylaniline.

α -Anilide $C^{10}H^5 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} \begin{matrix} (\alpha) \\ (\alpha) \end{matrix} \text{Az}(C^6H^5)(C^2H^5)(\beta)$. — On chauffe à l'ébullition

2 parties d' α -naphtoquinone, 5 parties d'acide acétique cristallisable et 3 parties d'éthylaniline. Le liquide devient violet, et il commence à se séparer un corps cristallin vert jaunâtre; la réaction s'achève d'elle-même sans qu'il soit nécessaire de chauffer davantage et, après refroidissement, le tout se prend en une masse cristalline. On ajoute de l'alcool, on filtre et on lave le résidu insoluble, dont il sera question plus loin, avec de l'alcool bouillant; en concentrant le liquide filtré, on voit se séparer l'anilide en cristaux violets, qu'on purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool.

L'éthylanilide de l' α -naphtoquinone forme de magnifiques aiguilles violet foncé, fusibles à 155°. Elle est insoluble dans l'eau

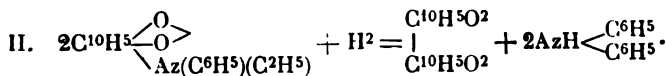
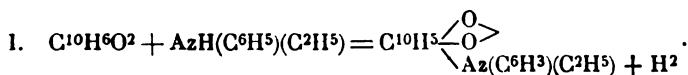
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1810.

et la soude diluée, soluble dans l'alcool, l'acide acétique et l'éther; l'acide sulfurique la dissout en jaune; l'eau ne produit aucun changement dans cette dissolution; soumise à une ébullition prolongée avec la soude caustique en solution concentrée, l'anilide se dissout en partie. Par le refroidissement de la dissolution alcaline il se sépare un corps jaune, cristallin, qui paraît être un produit de réduction.

L'éthylanilide de l' α -naphtoquinone jouit de faibles propriétés basiques : elle s'unit aux acides minéraux, en donnant des sels bien caractérisés. Le chlorhydrate $C^{18}H^{15}AzO^2.HCl$, cristallise en aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 225-230° en se décomposant; on l'obtient en faisant passer un courant de HCl dans une solution étherée de l'anilide; le sel se précipite, l'eau et surtout l'ammoniaque aqueuse le scindent nettement en base et en acide.

Quant au produit insoluble, résidu de la préparation de l'anilide, on l'obtient à l'état de pureté en épuisant le produit de la réaction par l'alcool et l'éther; il reste une poudre verdâtre, qui d'après l'analyse, correspond à la formule $C^{10}H^5O_2$, ou $C^{20}H^{10}O^4$. Ses propriétés sont celles d'une α -dinaphtodiquinone analogue à la β -dinaphtodiquinone de M. Stenhouse.

La réaction de l' α -naphtoquinone sur l'éthylphénylamine peut être exprimée par les équations suivantes :



Une partie de l'hydrogène formé en (1) est en outre employé à transformer l' α -naphtoquinone inattaquée en hydroquinone.

G. DE B.

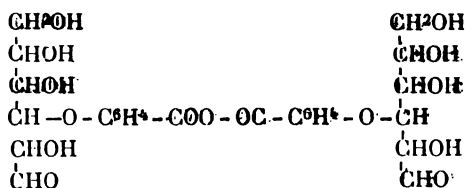
Sur la synthèse de lasalicine et de l'anhydrosalicylglucoside ;
par M. A. MICHAEL (1).

Le glucoside de l'acide salicylique, ou acide glucosalicylique, n'a pu être obtenu jusqu'ici par oxydation de la salicine. L'auteur a cherché à le préparer synthétiquement, mais il n'a pu isoler qu'une sorte d'anhydride de ce glucoside.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t., 15, p. 1922.

On abandonne pendant quelques jours une solution alcoolique de 2 molécules d'acétoclilorhydre, $C^6H^7ClO^5(C^2H^3O)^2$, et d'une molécule de salicylate disodique ; au bout de quelques jours, il se dépose du chlorure de sodium ; on filtre et, en évaporant la solution, il reste un corps cristallisant en belles aiguilles, fusibles à $184-185^\circ$, insolubles dans l'eau et dans l'alcool froid. Ce corps ne se dissout qu'à chaud dans l'ammoniaque, mais il est soluble à froid dans la soude caustique : lorsqu'on chauffe cette dernière solution, il se produit de la dextrose et de l'acide salicylique.

L'analyse de ce corps répond à la formule $C^{26}H^{30}O^{15}$; il contient 8 groupes OH, et fournit, en effet, lorsqu'on le chauffe avec l'anhydride acétique, un *dérivé acétylé* de la formule $C^{26}H^{22}O^{15}(C^2H^3O)^8$. La saponification par liqueurs titrées a également confirmé la présence de huit groupes acétyle. Ces diverses propriétés, l'insolubilité de la nouvelle substance dans l'ammoniaque qui démontre l'absence d'un groupe carboxyle, tendent à lui assigner la constitution suivante, qui en fait un anhydride du glucoside de l'acide salicylique :

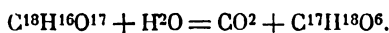


Il se pourrait que la dissolution faite à froid dans la soude caustique contint le véritable glucoside ; on n'a pu réussir à l'isoler jusqu'ici.

H. G.

Recherches sur l'acide usnique et autres principes des lichens
par M. E. PATERNO (1).

La *décarbusnéine*, ou acide décarbusnique, pour lequel l'auteur avait admis la formule $C^{15}H^{16}O^5$ correspond, d'après de nouvelles recherches, à $C^{17}H^{18}O^6$. Il dérive de l'acide usnique d'après l'équation



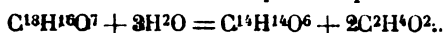
Pour le purifier, on abandonne le produit à l'évaporation, on

(1) *Gazzetta chimica italiana*, 1882, p. 231 à 261. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2240.

lave les cristaux à l'éther pour enlever la résine et on les soumet à une nouvelle cristallisation dans l'alcool. Le décarbusnéine se produit lorsqu'on chauffe l'acide usnique avec l'eau au lieu d'alcool. Il ne prend pas naissance en l'absence d'eau. La décarbusnéine est soluble dans les alcalis, mais la solution est tellement oxydable qu'il n'est pas possible d'isoler les sels produits.

L'auteur donne aujourd'hui le nom d'*acide décarbusnique* à un acide qui prend naissance lorsqu'on fait bouillir à l'abri de l'air la décarbusnéine avec son poids de potasse et $1\frac{1}{2}$ fois son poids d'eau. Il a la composition $C^{13}H^{16}O^5$ assignée antérieurement à la décarbusnéine. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il cristallise dans l'alcool en prismes jaunes, qui fondent à 198-199°. Chauffé avec l'anhydride acétique, il donne un dérivé *monoacétylé* fusible à 147-148° et un dérivé *diacétylé* fusible à 130-131°; le premier présente la composition de la décarbusnéine, mais en diffère par ses caractères.

En chauffant au bain-marie l'acide usnique avec son poids de potasse, on obtient un acide analogue à l'acide pyro-usnique et que l'auteur nomme *acide pyro-usnétique*. Cet acide renferme $C^{14}H^{14}O^6$ et se forme sans doute d'après l'équation :



Il cristallise en aiguilles aplaties, fusibles à 183-186°. Il est peu soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans l'alcool bouillant, l'éther, la benzine. Traité par le chlorure d'acétyle, il donne un dérivé acétique, fusible à 168° : c'est sans doute le dérivé monoacétylé.

Usnétol $C^{13}H^{14}O^4$. — Ce composé se produit avec séparation de CO^2 lorsqu'on sublime l'acide pyro-usnétique dans un courant d'hydrogène. Il cristallise dans l'alcool aqueux en longues aiguilles jaunâtres, brillantes; dans la benzine en aiguilles légères, peu colorées. Il fond à 179°.

L'acide pyro-usnique (t. 26, p. 568) donne, par l'action du chlorure d'acétyle, un dérivé fusible à 205°. Distillé dans un courant d'hydrogène, il fournit un nouveau corps, l'*usnéol* $C^{14}H^{14}O^3$, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, moins soluble dans le chloroforme et dans l'eau. Il fond à 175°. Il réduit le nitrate d'argent. Le chlorure d'acétyle le convertit en *diacétylusnéol* (?), fusible à 141-142°. L'acide iodhydrique bouillant à 127° le transforme à chaud en longues aiguilles, noires et brillantes, fournissant une poudre rouge et ayant pour composition $C^8H^8O^3$.

MM. Stenhouse et Groves (t. 38, p. 522), en chauffant à 60° l'acide usnique avec 3 fois son poids de SO^4H^2 , puis précipitant par l'eau, ont obtenu un corps cristallisable dans l'alcool en prismes jaunâtres, fusible à 213°,5, qu'ils ont nommé *acide usnolique*, et auquel ils assignent la formule $\text{C}^{27}\text{H}^{24}\text{O}^{10}$. L'auteur trouve dans cet acide un peu moins de carbone (1 0/0).

Usnanilide. — Lamelles jaunes, fusibles à 170-171°, solubles seulement dans la benzine et dans l'acide acétique, qu'on obtient en ajoutant de l'acide usnique à une solution alcoolique d'aniline. Cette anilide se dissout dans la soude. L'acide chlorhydrique précipite de cette solution un corps fusible à 169-170°, présentant la composition de la *décarbusnéinanilide* $\text{C}^{23}\text{H}^{23}\text{AzO}^6$.

ACIDE FISCIQUE. — On l'extrait du *Fiscia parietina* par l'alcool bouillant. L'extrait alcoolique noir est épuisé par l'éther, puis repris par la benzine bouillante, d'où le nouvel acide se dépose en petits cristaux rouge-brun. On redissout ceux-ci dans la potasse, on précipite la solution par HCl et on fait cristalliser le précipité dans l'alcool. On obtient ainsi des aiguilles jaune-serin, fusibles à 200°. Il renferme 67,5 0/0 de carbone et 4,9 0/0 d'hydrogène. Il ressemble à l'acide chrysophanique. Distillé avec la poudre de zinc, il fournit un carbure qui n'est ni de l'anthracène, ni du méthylanthracène.

ACIDE ATRANORIQUE ET DÉRIVÉS. — L'acide atranorique, qui se rencontre à côté de l'acide usnique dans la *Lecanora atra*, existe aussi dans la *Cladonia rangiformis*, avec un autre acide, l'*acide rangiformique*. Chauffé à 150° avec de l'eau, l'acide atranorique, $\text{C}^{19}\text{H}^{18}\text{O}^8$, perd de l'acide carbonique et fournit deux nouvelles substances : l'*acide atranorinique* $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^4$ et l'*acide atrarique* $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^8$. La première cristallise dans l'eau en aiguilles brillantes, fusibles à 100-101°, solubles dans l'alcool et dans l'éther; la potasse le dissout avec une couleur jaune. Le second est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, cristallisable en lamelles qui fondent à 140-141°.

L'acide rangiformique $\text{C}^{11}\text{H}^{18}\text{O}^3$ est séparé de l'acide atranorique par l'alcool, qui ne dissout que ce dernier. Il cristallise dans la benzine en lamelles blanches, fusibles à 104-106°. ED. W.

Sur la conhydrine; par M. A. W. HOFMANN (1).

L'auteur a montré que la conicine possède une composition ex-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2313.

primée par la formule $C^8H^{17}Az$, et que l'ancienne formule ($C^8H^{15}Az$) doit être rejetée.

Selon Wertheim, la conhydrine se dédouble dans certaines conditions en conicine et en eau. L'auteur, s'appuyant sur la nouvelle formule de la conicine, s'est demandé si ce dédoublement ne devait pas être exprimé par l'équation



au lieu d'être représentée par la réaction



admis par Wertheim. En d'autres termes, la conhydrine est-elle en $C^8H^{19}AzO$ ou en $C^8H^{17}AzO$?

L'auteur s'est assuré d'abord, par de nombreuses analyses, que la conhydrine possède bien la composition que lui avait assignée Wertheim ($C^8H^{17}AzO$). Mais en répétant les expériences de ce savant sur le dédoublement que subit la conhydrine en présence des agents déshydratants, il a reconnu que cette base ne se scinde pas en eau et en conicine. Lorsqu'on se place dans les conditions indiquées par Wertheim, il se forme une base entièrement différente de la conicine dont l'auteur poursuit l'étude en ce moment.

W. E.

Sur l'hydrocinchonidine; par M. O. HESSE (1).

La *cinchonidine* décrite par l'auteur (t. 37, p. 233) est identique avec l'*hydrocinchonidine* de MM. Forst et Bœhringer. Il reconnaît aujourd'hui que sa formule doit s'écrire $C^{19}H^{21}Az^2O$ et non $C^{20}H^{26}Az^2O$ et il admet, avec ces chimistes, le nom d'hydrocinchonidine.

Le procédé le plus simple pour retirer l'hydrocinchonidine de la cinchonidine et de l'homocinchonidine du commerce consiste à convertir ces bases en chlorhydrates. Par la cristallisation de ces sels, le chlorhydrate d'hydrocinchonidine reste dans les eaux-mères. On précipite celles-ci par l'ammoniaque, on transforme la base en sulfate et on oxyde ce sel par le permanganate; la cinchonidine seule est oxydée, tandis que l'hydrocinchonidine résiste. On peut considérer l'hydrocinchonidine comme pure lorsqu'elle fond à 229-230°, que son sulfate ne réduit pas immédiatement le permanganate et n'est pas fluorescent. Cette base est moins soluble dans l'alcool et dans le chloroforme que la cinchonidine; ses

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 214, p. 1 à 17.

caractères ont déjà été en partie indiqués. Ses cristaux sont toujours anhydres. Chauffée à 160° en tubes scellés avec HCl concentré, elle n'éprouve aucune modification.

L'hydrocinchonidine neutralise les acides et donne des sels très amers.

Le chlorhydrate $C^{19}H^{24}Az^2O.HCl + 2H_2O$ cristallise en prismes hexagonaux courts, très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il existe un chlorhydrate acide, cristallisable en tables et peu soluble dans HCl concentré. Le chloraurate est un précipité jaune. Le sulfocyanate $C^{19}H^{24}Az^2O.CAzSH$ cristallise en longues aiguilles anhydres, peu solubles dans l'eau froide. Le salicylate paraît être incristallisable. Le quinate $C^{19}H^{24}Az^2O.C^7H^{12}O^6$ cristallise dans l'alcool en aiguilles anhydres, solubles dans l'eau. L'oxalate neutre $(C^{19}H^{24}Az^2O)^2C^2O^4H^2$, obtenu par double décomposition, se dépose par le refroidissement en aiguilles incolores. Le tartrate neutre cristallise en petites aiguilles incolores, un peu solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans le sel de Seignette. L'hyposulfite $C^{19}H^{24}Az^2O.S^2O^3H^2 + H_2O$ cristallise en aiguilles déliées, solubles dans 117 parties d'eau froide. Le sulfate acide $C^{19}H^{24}Az^2O.SO^4H^2 + 4H_2O$ est assez peu soluble et cristallise en prismes brillants, qui se déshydratent très facilement. Le sulfate neutre $(C^{19}H^{24}Az^2O)^2SO^4H^2 + 7H_2O$ cristallise en aiguilles efflorescentes. Le phénolsulfate $(C^{19}H^{24}Az^2O)^2SO^3C^6H^6O + 5H_2O$ cristallise en prismes déliés blancs, se déshydratant à 100°. Ce sel n'est pas coloré par le chlorure ferrique.

Acéthylhydrocinchonine $C^{19}H^{23}(C^2H^3O)Az^2O$. — Elle se produit lorsqu'on chauffe la base à 60-80° avec l'anhydride acétique. On étend d'eau, on sature par l'ammoniaque et on épuise la solution par l'éther. Elle reste par l'évaporation de l'éther sous la forme d'une masse amorphe, incolore, fusible à 42°, très hygroscopique. Elle est soluble dans l'alcool ; sa solution est alcaline. Elle donne des sels amorphes, solubles dans l'eau. Le chloraurate est un précipité floconneux jaune, ainsi que le chloroplatinate qui a pour formule $C^{19}H^{23}(C^2H^3O)Az^2O.PtCl^6H^2 + 2H_2O$.

Hydrocinchonidine amorphe. — Cette modification se produit lorsqu'on chauffe le sulfate acide à 130-140°. On reprend par l'eau, on précipite par l'ammoniaque, on épuise par l'éther et on évapore la solution étherée, d'abord lavée à l'eau. Elle fond déjà au-dessous de 100°. Elle est soluble dans l'éther, l'alcool, le chloroforme et les acides. Ses sels sont amorphes.

Voici les données relatives au pouvoir rotatoire de l'hydrocinchonidine.

	g.	DISSOLVANT.	$[\alpha]_D$.
Hydrocinchonidine.....	2	Alcool à 97 %.....	— 98°,4
Chlorhydrate cristallisé.....	2	Eau.....	— 80°,4
— —.....	8	Eau.....	— 60°,4
— —.....	5	Eau + 3HCl.....	— 109°,4
Sulfate acide.....	4	Eau.....	— 93°,7
— neutre.....	2	Eau.....	— 75°,2
— —.....	2	Alcool à 97 %.....	— 63°,8
Acétylhydrocinchonidine.....	2	Alcool à 97 %.....	— 29°,5
Base amorphe.....	2	Eau + 3HCl.....	— 12°,0

ED. W.

Sur la strychnine; par H. E. GOLDSCHMIDT (1).

L'auteur a distillé de la strychnine avec 10 fois son poids de potasse caustique et une petite quantité d'eau. Il a obtenu un composé huileux, se prenant en masse par le refroidissement. Traité par les acides étendus, ce composé a fourni une certaine quantité d'un corps présentant les caractères et les réactions de l'indol.

W. G.

Revue des brevets anglais.

1332. — *Nouveau composé pouvant être employé à la conservation des substances organiques.* — M. F. SETTLE BARFF, à Kilburn (Middlesex), 25 mars 1881. — L'inventeur prépare un composé de glycérine et d'acide borique en dissolvant à chaud et jusqu'à refus de l'acide borique cristallisé dans la glycérine. Par refroidissement, on obtient une masse vitreuse, déliquescente, formée de 92 parties de glycérine et de 62 parties d'acide borique, c'est-à-dire trois molécules de la première substance pour une molécule de la seconde. Cette combinaison se décompose quand on la fait bouillir avec un excès d'eau. Pour l'employer à la conservation des matières organiques, on en fait une solution dans l'eau, l'alcool, ou tout autre dissolvant convenable.

983. — *Sur le traitement de la cellulose pour la fabrication de*

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1977.

certaines objets, et sur un moyen de prévenir la combustion rapide de la nitro-cellulose (xyloïdine). — M. A. PARKER, à Gravelly Hill, près de Birmingham (Warwick), 8 mars 1881.

On dissout à une douce chaleur le coton ou la cellulose que l'on veut utiliser dans une solution neutre et concentrée d'iodure ou de nitrate de zinc. On peut faire des moulages par compression avec la cellulose ainsi dissoute; des lavage enlèvent ensuite la matière saline.

Le dissolvant (nitrate ou iodure de zinc) peut également être enlevé avant le moulage.

Pour prévenir le combustion rapide de la nitro-cellulose, qui a beaucoup arrêté dans la fabrication des objets en xyloïdine, on mélange à la cellulose dissoute divers sels, tels que des oxalates de chaux ou de zinc, des phosphates, borates, etc.

980 — *Nouvelle méthode de fabrication de la soude.* — M. W. WELDON, à Rede Hall, Burstow (Surrey), 8 mars 1881. — On fait agir de l'acide carbonique sur une solution mixte de chlorure de sodium et de carbonate de potasse; il se fait du chlorure de potassium et du bicarbonate de soude qu'on sépare comme dans le procédé Solway. Pour régénérer le carbonate de potasse, on additionne la liqueur mère de magnésie ou de carbonate de magnésie, et on fait passer un courant d'acide carbonique dans le mélange. Il se forme un carbonate double de potasse et de magnésie et il reste en solution du chlorure de magnésium. En faisant bouillir le carbonate double de potasse et de magnésie, on le dédouble et le carbonate de potasse se trouve ainsi régénéré. L'inventeur indique ensuite, entre autres moyens analogues, de faire bouillir le carbonate double de magnésie et de potasse avec du chlorure de sodium.

968. — *Perfectionnements apportés à la fabrication du chlore, partiellement applicables à la fabrication de l'acide chlorhydrique.* — M. W. WELDON, à Rede Hall, Burstow (Surrey), 7 mars 1881.

Il n'est question dans ce brevet que de la description des appareils.

Le Gérant: G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 12 JANVIER 1883.

Présidence de M. Friedel.

Sont nommés membres résidants de la Société :

M. CHABRIÉ (Pierre-Camille), 52, rue des Martyrs.

M. COMBES (Alphonse), 13, rue de Tournon.

M. DE FORCRAND (Robert), préparateur au Collège de France, 33, rue de Tournon;

M. A. DE GRAMONT, 91, rue de l'Université.

M. GUNTZ, agrégé de l'Université, 15, rue Monge.

M. Kœchlin (Juste), 40, rue du Four-Saint-Germain.

M. ROUX (Léon), ingénieur civil, 48, rue de Dunkerque.

M. SANSON (J.), 45, rue Lacépède.

Est nommé membre non résidant :

M. RICCIARDI (LEONARDO), professeur à l'Institut royal technique de Catane.

La Société procède ensuite à l'élection du bureau pour 1883.

M. Ch. LAUTH est élu président.

MM. SCHUTZENBERGER, JUNGFLISCH, ETARD (1) sont élus vice-présidents.

MM. Th. SCHNEIDER et W. ŒCHSNER DE CONINCK sont élus secrétaires.

MM. MILLOT et MUNTZ sont élus vice-secrétaires.

M. P. ADAM est nommé archiviste.

MM. RIBAN, MOISSAN, WURTZ, HAUTEFEUILLE sont élus membres du conseil, en remplacement des membres sortants.

En conséquence, le bureau et le conseil de la Société sont constitués comme il suit pour l'année 1883 :

Président d'honneur : M. DUMAS.

Président annuel : M. Ch. LAUTH.

(1) M. Etard est nommé pour l'année 1883.

Vice-présidents : MM. WILLM, SCHUTZENBERGER, JUNGFLEISCH, ETARD.

Secrétaire de la rédaction du Bulletin : M. Th. SCHNEIDER.

Secrétaire des séances : M. W. CEHSNER DE CONINCK.

Vice-secrétaires : MM. MILLOT et MUNTZ.

Trésorier : M. A. PETIT.

Archiviste : M. P. ADAM.

Membres du conseil : MM. DEMARÇAY, FRIEDEL, GAUTIER, GRIMAU, HAUTEFEUILLE, HENNINGER, MOISSAN, OGIER, POIRRIER, RIBAN, SALET, WURTZ.

Membres du conseil non résidants : MM. ENGEL, LOIR, MUSCULUS.

Mémoires adressés à la Société :

Sur l'essence d'angélique, par M. L. NAUDIN.

Sur un cas d'isomérisie physique du camphre monochloré, par M. P. CAZENEUVE.

Sur quelques nouveaux dérivés du lépidène, par M. J. DESSANS.

SÉANCE DU 26 JANVIER 1883.

Présidence de M. Lauth.

La Société reçoit :

Annales de l'Académie des sciences de New-York (2 vol.).

Transactions of the New-York Academy of sciences (3 vol.).

John Hopkins university circulars, Baltimore.

Bulletin de la Société industrielle de Rouen, 10^e année, n^o 5, septembre et octobre 1882.

M. TROUETTE (Edouard), 165, rue Saint-Antoine, est nommé membre résidant de la Société.

M. GALL (Henry), chimiste chez MM. Péchiney et C^{ie}, à Salindres (Gard), est nommé membre non résidant.

Après avoir déclaré la séance ouverte, M. le président prononce une allocution dans laquelle il exprime ses sentiments de reconnaissance personnelle au sujet de son élection. Il propose ensuite de voter des remerciements à son éminent prédécesseur, M. Berthelot, pour le zèle avec lequel il s'est occupé des intérêts de la Société.

M. le président fait observer combien il est nécessaire pour la Société de reprendre son ancienne vitalité ; il exprime le désir

que les réunions des membres de la Société prennent un caractère plus intime, afin que l'échange des idées y soit plus facile; il voudrait surtout que les rapports entre les chimistes industriels et les chimistes s'occupant de science devinssent plus fréquents et qu'une solidarité plus étroite les unit, la science et l'industrie ne pouvant que profiter de ces bons rapports mutuels. M. le président annonce à la Société qu'il saisira le conseil de différentes propositions ayant pour but d'organiser des conférences et de régler les rapports avec les industriels; il promet en même temps son concours le plus dévoué pour mener à bien cette double entreprise.

En faisant passer un courant d'air ozonisé dans une solution ammoniacale de sulfate de cobalt, M. MAQUENNE a obtenu le sulfate d'une nouvelle base ammoniaco-cobaltique :



L'action d'un excès d'acide chlorhydrique transforme ce composé en un chlorure bien cristallisé, $\text{CO}^2\text{O}^2\text{Cl}^4(\text{AzH}^3)^{10}\text{HCl} + 3\text{H}^2\text{O}$. Si l'on additionne la solution chlorhydrique de ce chlorure d'un peu d'alcool, il se forme un sel rose très instable.

M. Friedel dépose sur le bureau une note de M. CRAFTS, relative à la thermométrie.

MM. FRIEDEL et CRAFTS ont étudié l'action du chlorure d'aluminium sur la naphthaline. Si l'on chauffe ce carbure avec un excès de chlorure, il se forme de la benzine et des hydrures de naphthaline. Les acides sulfoconjugués de ces hydrures sont plus oxydables que les acides sulfonaphthaliques. Lorsqu'on chauffe entre 100 et 160° la naphthaline avec 20 % de chlorure d'aluminium, on obtient de l'isodinaphtyle et des matières huileuses en quantité notable. A 200°, un mélange de benzine et de chlorure d'aluminium fournit des produits noirs et des carbures bouillant plus haut que la benzine. Parmi ces carbures se trouve une certaine proportion d'éthylbenzine.

M. HANRIOT a obtenu, par l'action de l'acide nitrique fumant sur la strychnine, un dérivé dinitré isomérique avec celui qui a été signalé par M. Claus (*Bull.*, t. 37, p. 38). Les sels de cette base se précipitent lorsque l'on ajoute une petite quantité d'eau à leur solution acide et se dissolvent dans un excès. Ce caractère, d'une très grande sensibilité et facile à obtenir au moyen de la strychnine elle-même, fournit un moyen de la caractériser.

La réduction du dérivé dinitré par l'étain et l'acide chlorhydrique fournit une base qui est à l'étude en ce moment et qui cristallise en belles aiguilles. C'est probablement la diamidos trychnine.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Les mesures thermométriques et la détermination des points de fusion et d'ébullition, par M. J.-M. CRAFTS.

Les progrès faits dans ces dernières années dans la préparation et la purification des substances chimiques n'ont pas été suivis d'une amélioration très sensible dans les méthodes qui servent à déterminer quelques-unes de leurs propriétés physiques, et, pour les mesures thermométriques, on emploie souvent des procédés peu dignes de confiance et des tables de correction qui contiennent des erreurs plus grandes que celles que l'on cherche à corriger.

Je me propose de donner ici les résultats les plus importants d'une série de travaux (1) entrepris dans le but d'étudier les méthodes de détermination des points de fusion et d'ébullition qui peuvent être employées dans les laboratoires de chimie. On a visé surtout à trouver des moyens de faciliter la fabrication de thermomètres exacts, à examiner la marche des instruments en usage actuellement et à préciser les méthodes d'observation qui donnent des résultats invariables.

Le thermomètre à mercure. — Le calibrage. — Les thermomètres étalons construits à l'observatoire de Kew et ceux de M. Baudin, à Paris, sont calibrés avant la graduation, afin de pouvoir diviser la tige en parties de capacités égales, et un calibrage subséquent fait avec les meilleurs appareils révèle seulement des erreurs résiduelles de 0,015 à 0,04 degré, quand l'échelle est divisée en dixièmes de degrés. Le procédé de cor-

(1) Ces résultats ont été publiés en grande partie dans les *Comptes rendus*, tome XCI, pages 291, 370, 413, 574 ; tome XCIV, page 1298, et tome XCV, pages 836 et 910. Cet article présente seulement les faits qui ont une portée directe sur la question des mesures thermométriques, sans entrer dans les considérations théoriques. Il contient de nouvelles déterminations et les données qui appartiennent à un nouveau système de graduation des thermomètres à échelle limitée.

rection des erreurs de calibrage et de graduation peut atteindre une exactitude de 0,002 degré.

Avec les thermomètres faits par quelques constructeurs d'élite et divisés en 500 divisions entre zéro et 100 degrés, ou en 360 degrés pour l'échelle complète, on trouve que l'erreur extrême ne dépasse pas en moyenne le tiers d'une division (1).

Les thermomètres ordinairement employés dans nos laboratoires sont loin d'être aussi exacts; on a trouvé, par exemple, avec 19 thermomètres français et allemands, des différences de longueur de 0,1 à 0,5 degré sur des sections contiguës de 25 degrés. Si le tube est régulièrement conique, ces différences s'ajoutent : ainsi on a trouvé une erreur de 3,6 degrés à 230° en calibrant un tel thermomètre (la valeur du degré entre zéro et 100 degrés étant prise comme unité).

Le plus souvent les variations dans la longueur d'une colonne sont tantôt en plus, tantôt en moins, mais elles ne se compensent pas ordinairement, et il est très rare de trouver des thermomètres ordinaires qui n'exigent pas en plusieurs endroits des corrections d'erreurs de calibrage, qui montent à une fraction considérable de degré.

On ne réussit pas, par les procédés ordinaires, à calibrer les thermomètres allant à 360 degrés, qui renferment de l'air; mais la méthode suivante permet de faire un calibrage suffisamment exact, quand le réservoir supérieur est assez grand pour contenir au moins la dixième partie du mercure de la boule. On chauffe la boule jusqu'à ce qu'une partie du mercure monte dans le réservoir. On détache par une secousse un globule, qui doit faire une colonne de 20 à 30 degrés. On laisse refroidir de manière que cette petite colonne suive le mercure dans la tige avec un intervalle de 10 à 30 degrés, espace qui est nécessairement rempli d'air. A cause de l'air, on ne peut pas faire changer à volonté la position de la colonne séparée; elle suit la colonne principale; mais on peut la fixer sans trop de peine à des endroits voulus, en chauffant la boule à des températures qui doivent rester à peu près constantes pendant chaque observation de la longueur de la colonne. On emploie pour cet usage, comme thermostat, un tube en cuivre, long de 25 centimètres et ayant les

(1) M. Pernet, du Bureau des poids et mesures, a eu l'obligeance de fournir ces détails sur les thermomètres étalons.

parois épaisses d'environ 3 millimètres. On chauffe par conduction, le thermomètre étant posé horizontalement avec la boule dans le tube, et on règle la température en plaçant la lampe à différents endroits sous le tube. Il est facile, de cette manière, de maintenir la température suffisamment constante, parce que de petits mouvements de la colonne principale ne font pas varier la position de la colonne détachée.

La valeur du degré. — Les premières recherches en thermométrie ont porté sur l'étude des meilleurs moyens d'observer les deux points qui fixent la valeur du degré ; les précautions nécessaires pour déterminer les points zéro et 100 degrés sont décrites dans tous les livres de physique. L'accessoire le plus important est un bon baromètre qui n'exige pas de correction notable pour la dépression capillaire : il doit être à l'abri de changements brusques de température, afin que la réduction à zéro de la colonne de mercure soit exacte. Dans ce but, M. Rowland a proposé d'entourer le baromètre (avec son thermomètre) de flanelle. On ne commet pas d'erreur sensible en substituant au vase à ébullition de Regnault un ballon en verre à long col, de 6 centimètres de diamètre, dans lequel la boule et la tige du thermomètre sont complètement plongées. On met de la tournure de zinc dans l'eau.

Il est très important de suivre un ordre invariable en observant les points 100 degrés et zéro.

On observe d'abord le point 100 degrés et il est indispensable de procéder immédiatement à la détermination du zéro. On ôte brusquement le thermomètre de l'appareil, au lieu de le laisser refroidir dans le vase à distillation, et, aussitôt qu'il a pris approximativement la température de l'air (ce qui demande ordinairement de 5 à 7 minutes), on le plonge dans de la neige, qui a séjourné longtemps avec de l'eau distillée. Le plus souvent, au lieu de neige, on est obligé de bien diviser de la glace en rabotant un grand morceau avec un rabot à bois. On peut entasser cette neige artificielle dans une cavité de 5 centimètres (au moins) de diamètre pratiquée dans une masse de glace pilée, qui remplit un grand vase (1).

(1) Dans les déterminations exactes, la neige doit couvrir toute la partie inférieure de l'échelle, et, au lieu de découvrir les divisions près de zéro au moment de faire l'observation, il est préférable de les amener devant la plus petite ouverture d'un tube en verre de forme conique qui traverse la

Même avec les meilleurs thermomètres, on ne doit pas s'attendre à trouver que l'échelle marque exactement 100 degrés entre la température de la vapeur d'eau à 760 millimètres (bar. réduit à zéro) et de la glace fondante. Les thermomètres étalons montrent des écarts de quelques centièmes de degré, et les thermomètres livrés, comme exacts pour l'usage des laboratoires de chimie ont souvent des erreurs qui vont jusqu'à 0°,8 sur 100 degrés, ce qui entraîne une erreur de 2°,4 vers 300, puisqu'on divise toutes les mesures de température par la valeur du degré.

On doit avoir soin de suivre toujours la méthode indiquée, ou bien une méthode invariable, quand on détermine la valeur de l'intervalle 100—zéro, attendu qu'une variation dans la méthode peut faire varier cette quantité de 0°,2 à 0°, 5 (1).

La valeur du degré peut aussi varier, même quand les observations sont faites par une seule méthode, et, chaque fois que le point zéro change notablement de position, on trouvera toutes les constantes du thermomètre changées dans diverses proportions.

Pendant l'usage ordinaire d'un thermomètre nouveau, surtout à des températures au-dessus de 100 degrés, on voit monter

neige. On peut même regarder l'échelle à travers ce tube avec une lunette. L'éclairage est bon, et l'air du tube étant refroidi à zéro, il n'y a pas de dépôt d'humidité sur la tige, phénomène qui gêne beaucoup les observations ordinaires.

1 La méthode recommandée a toujours été suivie par certains observateurs, et M. Baudin a depuis longtemps employé un procédé analogue pour la fabrication de ses thermomètres; mais c'est seulement dans les derniers temps que la plupart des physiciens sont tombés d'accord pour prendre comme point de repère le zéro déterminé après chaque mesure de température. Les meilleurs arguments en faveur de cette manière de procéder ont été donnés dans les excellents travaux de M. Pernet, qui a démontré la confusion qui se produit quand on observe le zéro avant la détermination de température. Dans ce dernier cas, il faut compter avec les changements de position, que des opérations précédentes ont fait subir au point zéro, et c'est seulement après une étude minutieuse du thermomètre qu'on peut comparer les résultats obtenus par différentes méthodes. M. Pernet a calculé des corrections de cette espèce pour des cas entre zéro et 100°, et on trouvera plus loin les chiffres qui permettent de faire un calcul semblable pour les températures supérieures, mais uniquement pour le cas d'un zéro complètement relevé. Les observations de plusieurs auteurs sont rendues inutiles comme mesures de vraies températures par le manque de détails sur la méthode employée.

continuellement le point zéro, et en même temps la valeur du degré est changée.

On a suivi ce mouvement sur 7 thermomètres faits à Paris, en cristal, à environ 18 % d'oxyde de plomb, et, pendant une série d'expériences semblables à celles de nos laboratoires de chimie, on a vu se produire simultanément l'élévation du zéro et un accroissement de l'intervalle 100° — zéro.

Le tableau donne seulement les variations finales :

Termomètres n°s	45	46	47	50	52	53	54
Élévation du zéro.....	2°,11	1°,24	1°,36	2°,76	2°,38	3°,39	2°,40
Accroissement de l'intervalle 100-0.....	0°,14	0°,06	0°,05	0°,13	0°,10	0°,19	0°,07

En provoquant de plus fortes élévations du zéro, on peut mieux étudier les changements correspondants de l'intervalle 100°-zéro, parce que les irrégularités ne paraissent que peu importantes relativement aux chiffres plus grands.

On peut citer une série d'expériences, entreprises principalement dans le but de déterminer si les effets produits à des températures moyennes étaient semblables à ceux observés pour les plus hautes températures (1) :

Thermomètres n°s	1	2	3	4	5	6	7	11	13	15
Élévation du zéro.....	23°,0	21°,0	26°,0	16°,6	11°,0	13°,8	11°,7	9°,9	12°,0	13°,7
Accroissement de l'intervalle 100-zéro.....	0°,9	0°,13	0°,83	0°,50	0°,70	0°,80	0°,50	0°,94	0°,77	1°,30

(1) M. Pernet (*Comptes rendus*, tome XCI, page 471) avait admis qu'on n'a même aucune variation dans la valeur de l'intervalle 100—zéro quand on ne chauffe pas au-dessus de 100 degrés. Suivant mes expériences, la variation de l'intervalle a lieu, même dans ce cas, quand la position du zéro change, et, sous certaines conditions, on peut observer un rapport constant entre l'amplitude des deux mouvements. J'ai indiqué (*Comptes rendus*, tome XCI, page 574) une hypothèse qui pourrait servir de guide dans l'étude de ce phénomène, mais il serait inutile de discuter ici des vues théoriques, ou de donner les détails de quelques expériences qu'elles ont suggérées, parce qu'on donnera plus loin le moyen d'éliminer cette cause d'erreur, en rendant stable la position du point zéro et inaltérable la valeur du degré.

Les thermomètres 1, 2, 3, 4, 11, 13 et 15 sont en cristal français à environ 18 % d'oxyde de plomb. Les numéros 5, 6 et 7 sont en verre de soude allemand.

Les 7 premiers thermomètres furent chauffés 11 jours à 355 degrés. Les numéros 11, 13 et 15 furent chauffés pendant 3 ans à 166, 206 et 266 degrés.

On voit que des effets semblables se sont produits aussi bien à une température moyenne qu'à haute température, et aucun fait ne justifie l'opinion de plusieurs auteurs que les phénomènes qui se passent quand on chauffe le verre changent de caractère à des températures différentes. Par un chauffage prolongé à 100 degrés, on peut aussi produire un accroissement d'environ 0,05 de l'intervalle 100—zéro pendant que la position du zéro s'élève de quelques dixièmes de degré.

Ainsi, après un changement de position du zéro, on doit déterminer de nouveau l'intervalle 100—zéro, et on trouve ordinairement une nouvelle valeur du degré, par laquelle on doit diviser toutes les mesures de température ; mais les mesures ainsi corrigées ne seront pas, probablement, comparables avec les anciennes, et il faudrait, après chaque changement notable dans la position du zéro, comparer l'instrument de nouveau avec le thermomètre à air sur toute la longueur de son échelle pour avoir une nouvelle série de corrections.

On voit que ce phénomène a une influence des plus nuisibles sur l'exactitude des mesures thermométriques, et il convient d'examiner les causes de ces mouvements et d'essayer de les faire disparaître.

Dépression du zéro. — Supposons qu'un thermomètre soit amené, par un traitement spécial, à ce qu'on peut appeler son état normal à la température ordinaire, c'est-à-dire qu'on ait fait disparaître des dilatations persistantes et anormales en chauffant très longtemps (quelques jours) à 355° et en refroidissant très lentement (pendant quelques semaines).

Un tel thermomètre, chauffé successivement à des températures croissantes et refroidi à l'air (1), montre, après chaque chauffe-

(1) Il est bien connu que l'amplitude de la dépression varie avec la manière de refroidir le thermomètre ; par exemple, après avoir chauffé à 100 degrés, si, au lieu de laisser refroidir le thermomètre dans l'air pendant cinq à sept minutes, on le plonge immédiatement dans une série de bains réglés à 50 et 30 degrés, on peut l'amener à la température de zéro, après

ment, des dépressions du zéro, qui croissent bien plus rapidement que les températures.

La première colonne verticale du tableau donne des chiffres qui désignent 6 thermomètres, dont le n° 5 est en verre de soude allemand, les autres en cristal à environ 18 % d'oxyde de plomb. Les autres colonnes donnent les dépressions en degrés qui correspondent avec les températures de l'échauffement.

Il est à noter que le temps exigé pour produire un maximum de dépression varie avec les températures (1). Vers 60 degrés, il est de quelques jours ; à 100 degrés, de quelques heures, et de 10 à 15 minutes aux plus hautes températures. La position du zéro déprimé au maximum est constante après des échauffements successifs à une même température.

Tableau des dépressions du point zéro.

Températures	40°.	60°.	80°.	100°.	160°.	218°.	260°.	306°.	355°.
1.....	0,00	0,06	0,19	0,31	0,71	1,12	1,33	1,63	2,19
5.....	0,01	0,08	0,18	0,29	0,56	0,76	0,91	1,14	1,51
13.....	0,02	0,03	0,17	0,31	0,69	0,87	1,09	1,30	2,15
15.....	0,01	0,05	0,18	0,31	0,75	0,97	1,12	1,40	2,05
31.....	0,02	0,06	0,22	0,37	0,84	1,15	1,46	1,77	
32.....				0,28	0,69	0,98	1,21	1,56	2,06

Voici de quelle manière ce tableau peut servir pour faire accorder des observations faites par différentes méthodes. Supposons qu'on ait employé premièrement la méthode la plus usitée autrefois et qu'on ait observé d'abord le zéro et ensuite une série de températures croissantes, par exemple, 100, 200, 300 degrés. Ces mêmes observations, rapportées à un point zéro déterminé après chacune, auraient donné les mesures 100,3; 201,0, et 301,5,

un délai de une à deux minutes, et, dans ce cas, la position du zéro est environ de 0,05 degré plus basse que dans le premier. M. Baudin emploie ce procédé de brusque refroidissement dans des bains, et par conséquent l'intervalle 100—zéro, sur ses thermomètres, est plus grand de 0,05 degré qu'il ne l'est quand on le détermine par la méthode recommandée dans ce mémoire.

Si le thermomètre est refroidi le plus lentement possible pendant vingt-quatre heures, après échauffement à 100 degrés, la position du zéro est d'environ 0°,15 plus haute que quand on refroidit à l'air, et ce point se relève encore de 0°,15 quand le refroidissement lent dure pendant quelques semaines. Il est évident que chaque manière d'opérer donnerait une valeur différente pour le degré.

On réussit, par la méthode indiquée plus haut, à trouver pour l'intervalle 100—zéro des chiffres identiques, à 0°,01 près.

(1) M. Pernet a déjà publié des observations sur ce sujet, relatives aux températures au-dessous de 100 degrés.

tions des constantes qui sont les plus nuisibles à l'exactitude des si les dépressions avaient été pareilles à celles du thermomètre n° 1, et, en divisant par 1,003 la valeur du degré, on trouverait par la seconde méthode 100° , $200^{\circ},4$ et $300^{\circ},6$, au lieu de 100, 200 et 300 degrés. La table de corrections pour réduire les indications des thermomètres à mercure à celles du thermomètre à gaz suppose l'emploi de la seconde méthode d'observation, et, pour la rendre applicable à des mesures faites par la première, il faut connaître la valeur des dépressions du zéro.

Les calculs précédents sont seulement applicables au cas où le zéro est complètement relevé au commencement d'une série d'expériences et où les échauffements successifs sont à températures croissantes. Très souvent, la position du zéro est restée déprimée après une expérience précédente; alors on n'observe pas une dépression en chauffant, mais souvent une élévation, et, pour calculer l'effet d'un échauffement, il faut utiliser les données d'une étude particulière de l'élévation du zéro. Les relations dans ces cas entre les mesures faites par différents systèmes deviennent extrêmement compliquées, et il est préférable d'employer une méthode invariable et de choisir celle qui prend comme point de repère le zéro déterminé après chaque observation de température.

L'élévation du zéro. — Après une dépression du zéro, on voit commencer à la température ordinaire un relèvement (1) de ce point, et l'étude des mouvements semblables produits en exposant le thermomètre pendant longtemps à des températures constantes fournit non seulement des données pour calculer la position de ce point dans toutes les circonstances; mais aussi cette étude mène à la découverte des moyens pour empêcher les varia-

(1) J'ai suivi ce mouvement dans des conditions très variées, afin de déterminer s'il est régulier, c'est-à-dire si l'on peut disposer les expériences pour obtenir des résultats identiques dans des conditions qui paraissent être semblables. Dans plus de mille observations, les écarts qui échappent à un tel contrôle ne paraissent pas dépasser 0,02 ou 0,03, mais il serait très difficile d'exprimer par une formule générale les lois d'un mouvement qui dépend non seulement du temps, mais aussi de la température, surtout quand on se rappelle que les dépressions qui disparaissent sont très souvent dues à des échauffements à diverses températures représentant des effets superposés.

M. Mills, dans une formule générale pour le relèvement à la « température ordinaire », ne semble avoir tenu compte d'aucun facteur autre que le temps.

mesures thermométriques. C'est à ce dernier point de vue que nous avons surtout à envisager le sujet.

Si, après une dépression produite par un échauffement, on chauffe à une température inférieure, on voit revenir le zéro à la position qui correspond avec cette dernière température. Le relèvement complet est d'autant plus rapide que la température qui produisait la dépression est peu éloignée de celle qui amène le relèvement, et cette marche se mesure par des heures pour les hautes températures et pour les petits intervalles (10° à 20°), et par des jours ou des mois quand les températures sont plus basses (100° et température ordinaire). Quand l'intervalle est très considérable, une partie de la dépression produite à une haute température reste permanente à la température inférieure. Ainsi, un thermomètre chauffé à 355° peut être laissé indéfiniment à la température ordinaire sans qu'il y ait relèvement de plus de la moitié de la dépression, mais cette dépression disparaît entièrement quand on chauffe méthodiquement pendant quelques jours à chacune des températures de 300, 250, 200 jusqu'à la température ordinaire.

Une très grande élévation du zéro se produit quand on chauffe pendant une semaine ou dix jours à 355 degrés. Avec le verre de soude, ce point peut s'élever de 10 à 15 degrés, et avec le cristal, de 15 à 26 degrés. Ce mouvement est probablement un relèvement comme ceux qu'on vient de décrire, et la condition de dilatation anormale correspondant à celle qui produit les dépressions du zéro, est due à une dilatation du verre après le soufflage et le brusque refroidissement de la boule (1); condition qui persiste à la température ordinaire, comme on a vu persister les

(1) M. Löwenherz (*Berichte der deutsch. chem. Gesellsch.*, 1877, 472) suppose qu'un état de tension des particules du verre après un échauffement est produit par la mauvaise conductibilité du verre, qui occasionne un refroidissement en couches successives et que la tension anormale peut disparaître par suite de mouvements moléculaires longtemps répétés.

Je ne me rends pas bien compte des conséquences qu'on peut tirer de cette manière de présenter le phénomène, mais, me rappelant que les expériences de M. Dufour prouvent que les parties intérieures des larmes balistiques se solidifient sous pression diminuée produite pendant la solidification de la couche extérieure, j'ai essayé d'examiner si les couches intérieures de la boule d'un thermomètre sont soumises à une tension mécanique exercée par la couche extérieure. Le résultat a été négatif pour un thermomètre nouveau de grande dimension, que j'ai plongé dans l'acide fluorhydrique jusqu'à ce que le tiers environ de la boule fût dissous. Il n'y a pas eu un change-

dépansions produites à des températures de 355 ou 300 degrés. Cette dilatation suit la règle générale et disparaît dès que le thermomètre est chauffé longtemps à une température plus rapprochée de celle qui a produit la dépression ou dilatation.

L'élévation du zéro dans un thermomètre qui est maintenu à la température ordinaire diminue continuellement et cesse d'être appréciable après cinq ou dix ans. On a observé des thermomètres pendant plus de deux siècles sans trouver une élévation notable du zéro. De même, les élévations beaucoup plus considérables produites par des échauffements tendent, mais beaucoup plus rapidement, vers une limite. Le phénomène a une marche d'autant plus rapide que la température est élevée; on voit le mouvement se ralentir et, après dix jours à 355 degrés, sans avoir atteint la limite, le zéro prend une position qui n'est pas affectée par les expériences ordinaires, qui sont de courte durée à 355 degrés; le thermomètre peut être chauffé pendant des jours à 300 ou à 200 degrés, et pendant des mois à 100 degrés, ou bien il peut rester des années à la température ordinaire, sans que l'effet produit à 355 degrés soit diminué ou augmenté; c'est-à-dire, chaque fois qu'on chauffe de nouveau pendant un quart d'heure à 355 degrés, on observe une position constante du zéro. Avec le repos ou pendant un échauffement à une température inférieure à 355 degrés, le zéro prend de nouvelles positions, qui peuvent varier de 2 degrés, mais qui resteront dans les limites fixées par les expériences qu'on vient de citer sur les dépressions et sur les relèvements. C'est seulement avec un thermomètre ainsi préparé qu'on peut soumettre ces mouvements à un calcul applicable à toutes les températures, et, ce qui est plus important, on réussit par ce moyen à rendre presque constante la valeur du degré; de sorte qu'on n'est pas obligé de faire de nouvelles séries de comparaisons avec le thermomètre à air, ou avec un étalon dont les corrections sont connues. Parmi les thermomètres qui ont servi pour les comparaisons avec le thermomètre à hydrogène, cinq avaient subi un traitement préliminaire, et le résultat a démontré que les corrections sont aussi bien applicables à ces instruments qu'aux thermomètres nouveaux.

(A suivre)

ment notable dans la position du zéro. On a eu soin d'ouvrir l'extrémité de la tige avant l'expérience, pour éviter tout changement de volume résultant de la pression atmosphérique sur les parois amincies par l'acide fluorhydrique.

Sur une nouvelle combinaison ammoniacobaltique ;
par **M. L. MAQUENNE.**

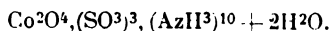
Lorsqu'on traite le sulfate d'oxycobaltique de M. Frémy par l'acide sulfurique étendu d'eau et d'alcool, on obtient une poudre rose qui, par un excès d'eau de chlore, se transforme en un produit vert, cristallin, peu soluble dans l'eau. Ce corps nouveau se redissout dans son eau-mère à l'ébullition et cristallise par le refroidissement en petits prismes vert foncé, qu'on purifie aisément par des lavages à l'eau alcoolisée : une seconde cristallisation dans l'acide sulfurique à 5% permet de l'avoir en cristaux plus volumineux et à l'état de pureté complète.

Ce corps est un sulfate de cobaltamine : il est presque insoluble dans l'eau qui le décompose, lentement à froid, rapidement à l'ébullition ; les alcalis le détruisent tout de suite en dégageant de l'oxygène et en précipitant du peroxyde de cobalt. Il est plus stable au contact des acides étendus, qui le dissolvent à chaud sans le décomposer ; une longue ébullition le transforme cependant, même au contact d'acide sulfurique en excès, en un corps rouge qui paraît être un sel roséocobaltique mélangé d'un peu de lutéo.

L'analyse de ce sel a donné les résultats suivants :

	Trouvé			Théorie
Cobalt.	18,8	18,9	19,0	18,7
Ammoniaque.	26,7	26,3	26,0	27,2
Acide sulfurique	38,0	38,4	37,6	38,2
Oxygène actif	"	4,8	5,0	5,1
Eau	"	6,5	7,3	5,7

Ces chiffres correspondent à la formule brute :



On a désigné sous le nom d'oxygène actif celui qui se dégage par l'action de l'acide sulfurique bouillant dans le vide ou qui peut agir sur les corps réducteurs.

Si on dissout ce sel dans l'acide chlorhydrique étendu, puis qu'on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, on obtient un liquide qui laisse déposer par le refroidissement ou par addition d'alcool un corps vert, formé d'aiguilles extrêmement fines et feutrées. C'est le chlorure correspondant au sulfate précédent : il est extrêmement instable et se décompose au simple contact de l'eau ; abandonné à lui même après dessicca-

tion, il se transforme, du jour au lendemain, en un produit rose qui est surtout formé de chlorure roséocobaltique. Il n'a pas été possible de l'avoir assez pur pour le soumettre à l'analyse.

Les autres sels de baryte permettent d'obtenir les combinaisons correspondantes de la même base, mais presque toujours les produits sont tellement instables qu'il est difficile d'en établir exactement la composition.

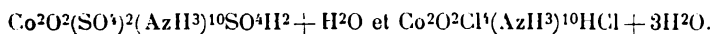
Si, après avoir dissous le sulfate précédent dans l'acide chlorhydrique faible et bouillant, on ajoute au liquide un excès d'acide chlorhydrique concentré, il se dépose par refroidissement des lamelles vertes, nettement cristallisées, et d'un aspect gras, un peu nacré, qui rappelle, sauf la couleur, celui du chlorure anhydre de chrome. Ce sel est un chlorure, absolument exempt d'acide sulfurique; un peu soluble dans l'eau, il se dissout mieux dans les acides faibles qui ne l'altèrent pas; un excès d'acide sulfurique le transforme en sulfate, réalisant ainsi la réaction inverse à celle qui lui a donné naissance.

L'analyse de ce corps a fourni les résultats suivants :

	Trouvé		Théorie
Cobalt	21,6	21,2	21,4
Ammoniaque	30,7	»	30,7
Chlore	33,9	33,5	32,1
Oxygène	5,3	»	5,8
Eau	8,5	»	9,7

Ce qui conduit à la formule $\text{Co}^2\text{O}^2\text{Cl}^5(\text{AzH}^3)^{10} + 3\text{H}^2\text{O}$.

Le groupement $\text{Co}^2\text{O}^2(\text{AzH}^3)^{10}$ étant seulement tétratomique, il nous paraît probable que les formules précédentes peuvent s'écrire plus exactement :



Dans cette hypothèse, les corps qui viennent d'être décrits seraient des sels acides de l'oxycobaltique de M. Frémy.

Les mêmes composés peuvent s'obtenir par l'action de l'ozone sur les dissolutions ammoniacales de cobalt, mais ce mode de préparation est infiniment moins avantageux que celui que nous avons décrit en commençant. Si on opère sur de petites quantités à la fois, de manière à éviter la décomposition de ces corps, tous très instables, on arrive à produire de 15 à 20 grammes de sulfate vert cristallisé avec 100 grammes de sulfate de cobalt du commerce.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur un nouveau thermomètre à air; par M. A. MICHELSON (1)

L'auteur s'est proposé de construire un thermomètre à air dont les indications fussent indépendantes de la pression atmosphérique. L'instrument qu'il a imaginé se compose d'un réservoir de verre de 40^{mm} environ de diamètre terminé par une tige de 2^{mm} environ de diamètre intérieur. Le réservoir contient de l'air sec à la pression d'environ 100^{mm} de mercure. Cet air est séparé de la portion supérieure du tube par une colonne de mercure de 10 centimètres environ. Grâce à la résistance à la déformation du ménisque, le mercure se maintient au-dessus de l'air, bien que le diamètre de la tige soit relativement grand. On fait le vide dans la partie supérieure de la tige. Ainsi la pression de l'air dans le réservoir est constante et égale à celle de la colonne de mercure. La seule précaution à observer dans l'usage de cet appareil consiste à maintenir toujours la tige verticale. X. R.

Sur la dilatation des sels isomorphes; par M. W. SPRING (2).

L'auteur a étudié la dilatation des sulfates de potassium, d'ammonium et de rubidium et du chromate de potassium entre 0° et 100°. En comparant entre eux les nombres obtenus, il arrive à cette conclusion que le coefficient de dilatation, rapporté au volume atomique, est sensiblement le même pour tous ces sels.

AD. F.

Causes d'erreurs dans la détermination des pouvoirs rotatoires; par M. A. HELZER (3).

Dans ce mémoire, où l'on trouve de nombreuses données numériques, l'auteur s'attache à évaluer l'influence que peut exercer, sur la détermination des pouvoirs rotatoires, la coloration des solutions employées. Cette influence est à peu près nulle lors-

(1) *American Journal of science*, t. 24, p. 92.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1940.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1932.

que l'on opère avec une lumière monochromatique; si, au contraire, on se sert d'une source lumineuse non homogène, les déterminations peuvent être entachées d'une erreur allant jusqu'à 20-25 % de la rotation observée, suivant que les solutions employées sont plus ou moins colorées.

AD. F.

Sur les températures critiques des éthers composés;

par M. B. PAWLEWSKI (1).

Nous nous bornons à signaler les conclusions de ce travail, où l'on trouvera d'ailleurs de nombreux résultats numériques.

Entre la température critique T d'un éther composé de la formule $C^mH^{2m}O^2$ et son point d'ébullition t , existe la relation :

$$T = t + 182^{\circ},3.$$

Les éthers de même formule et de constitution analogue (acétate de butyle, propionate de propyle, butyrate d'éthyle) ont sensiblement la même température critique.

Entre les températures critiques de deux éthers composés homologues, il existe la même différence qu'entre les points d'ébullition des mêmes corps.

La différence entre les températures critiques de deux éthers d'un même acide est égale à celle des points d'ébullition des alcools correspondants; la différence entre les températures critiques de deux éthers d'un même alcool est égale à celle des points d'ébullition des acides correspondants.

AD. F.

Relations entre les points d'ébullition et les volumes spécifiques;
par M. W. STAEDEL (2).

Nous nous bornons à signaler cet intéressant mémoire, qui ne nous paraît pas susceptible d'analyse.

AD. F.

CHIMIE MINÉRALE.

Influence de la vapeur d'eau sur l'explosion d'un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène; par M. H.-B. DIXON (3).

Dans un mélange parfaitement sec d'oxyde de carbone et d'oxygène, l'étincelle électrique ne détermine pas d'explosion. Celle-ci

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2460.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2550.

(3) *Chemical News*, t. 46, p. 131.

ne se produit que quand il y a une faible quantité de vapeur d'eau dans le mélange gazeux. Ce fait a permis de supposer qu'à une haute température l'oxyde de carbone ne s'unissait pas directement à l'oxygène, mais que ce gaz décomposait l'eau pour se transformer en acide carbonique, l'hydrogène mis en liberté s'unissant avec l'oxygène. La vérité de cette hypothèse a depuis été confirmée par les expériences faites sur la combustion incomplète de mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène et sur la rapidité de l'explosion des mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène, avec des quantités variables de vapeur d'eau. L'addition au mélange explosif d'un gaz inerte comme l'azote nécessite, pour déterminer l'explosion, une plus grande quantité de vapeur d'eau.

X. R.

Sur l'oxydation de l'oxyde de carbone par le palladium hydrogéné et l'oxygène; par M. M. TRAUBE (1).

Cette oxydation, signalée par M. Baumann, est due, d'après l'auteur, à la formation préalable de peroxyde d'hydrogène par l'action de l'oxygène sur l'hydrure de palladium. Sous l'influence du palladium déshydrogéné, ce peroxyde d'hydrogène abandonne ensuite son oxygène qui transforme l'oxyde de carbone en anhydride carbonique. Le peroxyde d'hydrogène n'oxyde pas directement l'oxyde de carbone; mais bien si l'on fait intervenir le palladium, ainsi que l'a constaté l'auteur.

ED. W.

Sur l'aluminium métallique pur; par M. J.-W. MALLET (2).

Pour préparer l'aluminium pur, on emploie l'aluminium du commerce, qui renferme 1,84 % de fer, 1,27 % de silicium et des traces de cuivre. On le traite par le brome pour le transformer en bromure. Ce bromure est rectifié soigneusement jusqu'à ce que le produit soit parfaitement incolore et que sa solution dans l'eau ne présente pas la moindre trace d'impuretés. On effectue ensuite la réduction du bromure au moyen du sodium pur dans un creuset revêtu à l'intérieur d'une couche formée d'alumine sèche et pure et d'aluminate de soude. Les globules d'aluminium obtenus, fondus plusieurs fois au chalumeau, sur un support d'alumine, sont traités pendant quelque temps par l'acide chlorhy-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2325.

(2) *Chemical News*, t. 46, p. 178.

drique, lavés et séchés. L'essai de ce métal a montré qu'il ne renfermait ni sodium ni aucune autre impureté.

La couleur du métal pur est un peu plus blanche que celle du métal ordinaire ; il est très malléable ; sa densité à $+4^{\circ}$ est de 2,583 ; sa chaleur spécifique = 0,2253. L'auteur n'a pas préparé une quantité de métal assez considérable pour faire des expériences concluantes sur sa conductibilité et sa fusibilité.

X. R.

Sur le chlorure de calcium ; par M. A. WEBER (1).

D'après l'auteur, la déshydratation du chlorure de calcium est complète vers 200° ; mais, ainsi qu'on le sait, il devient légèrement alcalin. Ainsi déshydraté, il renferme 0,049 % de chaux ; le chlorure fondu en renferme 0,227 à 0,378 %.

Le chlorure de calcium saturé d'ammoniaque perd la majeure partie de ce gaz à 100° ou par un courant d'air sec. La solution perd toute l'ammoniaque lorsqu'on y fait barboter de l'air.

ED. W.

Penta-iodure d'arsenic ; par M. B.-E. SLOAN (2).

Dans un tube scellé, rempli d'acide carbonique, on place des quantités d'arsenic et d'iode dans les proportions de 1 atome du premier pour 5 atomes du second, et on chauffe à 150° pendant une heure à une heure et demie. Après refroidissement, on trouve dans le tube une masse cristalline rouge-brun, fondant à 70° . Exposée à l'air, cette matière prend une couleur orangée. Sa densité est de 3,93. Elle distille sans altération dans une atmosphère d'azote. Quand on évapore la solution de penta-iodure d'arsenic dans l'éther ou dans le sulfure de carbone, on obtient du triiodure et de l'iode. La décomposition paraît même s'effectuer lors de la solution ; car si on examine au spectroscope la solution de penta-iodure d'arsenic dans le sulfure de carbone, on y voit les raies superposées du triiodure d'arsenic et de l'iode libre.

X. R.

Expériences de cours faites avec de la poudre de zinc et du soufre ; par M. H. SCHWARZ (3).

Un mélange intime de 2 parties de poudre de zinc et de 1 partie de soufre s'enflamme au contact d'une allumette, et brûle avec

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2316.

(2) *Chemical News*, t. 46, p. 194.

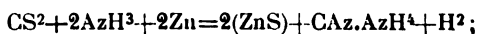
(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2505.

la rapidité de la poudre à canon, en produisant une flamme verte et se volatilisant presque en entier. Le mélange détone aussi sous le choc du marteau et peut servir aux mêmes usages que la poudre, 2 grammes produisant le même effet que 1/2 gramme de poudre de mine.

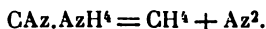
De la vapeur de sulfure de carbone passant sur de la poudre de zinc porte celle-ci à l'incandescence et il se forme du sulfure de zinc avec un abondant dépôt de charbon.

Un courant d'hydrogène sulfuré, chargé de vapeur de sulfure de carbone, porte également la poudre de zinc à l'incandescence et il se dégage du méthane et de l'hydrogène, mélange qui brûle avec une flamme très éclairante.

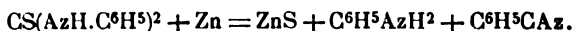
Si l'on remplace l'hydrogène sulfuré par AzH^3 , la réaction est :



on a en même temps du méthane produit probablement par la réaction :



La poudre de zinc chauffée désulfure aussi les combinaisons organiques sulfurées; la thiocarbanilide se dédouble en benzonitrile et aniline :



Le benzonitrile est caractérisé par sa transformation en acide benzoïque fusible à 121° , lorsqu'on le saponifie par la potasse alcoolique.

La thiocarbotoiude est transformée de la même manière en paratoluidine et en tolunitrile; l'allylsulfo-urée en cyanure d'allyle, que la potasse alcoolique dédouble en ammoniaque et acide crotonique.

A. FB.

Sur un oxydure de phosphore; par M. B.-S. BURTON (1).

Lorsqu'on prépare de l'iodure d'éthyle, on trouve dans le résidu de la préparation des lamelles jaunes qui, dissoutes dans l'eau et séparées du phosphore rouge, se déposent, après concentration de la liqueur, sous la forme de cristaux rouges, fusibles à 140° , solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, et sublimables sans altération sensible. L'analyse de ce corps répond à

(1) *American chemical journal*, t. 3, p. 280.

la formule $\text{I}^6\text{P}^3\text{O}^8$. L'auteur a également obtenu un composé I^3PO^2 , qu'il a extrait du résidu de la préparation de l'acide iodhydrique fumant.

A. FB.

Préparation du peroxyde de plomb ; par M. A. FEHRMANN (1).

L'auteur prépare le peroxyde de plomb pur en traitant une solution concentrée de chlorure de plomb, vers 50° ou 60°, par le chlorure de chaux.

ED. W.

Sur le sulfate de cobalt ; par M. G. VORTMANN (2).

Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique concentré à une solution d'un sel de cobalt, on sépare du sulfate de cobalt à 4 molécules d'eau (Frøde). Si l'on chauffe le tout au bain de sable jusqu'à ce qu'il se dégage des vapeurs d'acide sulfurique, on obtient le même sel avec 1 molécule d'eau, sous la forme d'une poudre cristalline rouge; l'acide sulfurique qui recouvre ce sel ne renferme que peu de cobalt. On lave le dépôt avec de l'eau froide, puis avec de l'alcool. Ce sel est très peu soluble dans l'eau froide, beaucoup moins que le sulfate anhydre. L'hydrate $\text{SO}^4\text{Co} + \text{H}^2\text{O}$ ne perd son eau que par la calcination. Il n'attire que lentement l'humidité en donnant après 48 heures $\text{SO}^4\text{Co} + 3\text{H}^2\text{O}$ (environ), tandis que le sulfate anhydre se transforme après 24 heures en $\text{SO}^4\text{Co} + 7\text{H}^2\text{O}$.

ED. W.

Sur les combinaisons ammonio-cobaltiques ;

par M. G. VORTMANN (3).

Pour préparer les combinaisons octamine-cobaltiques décrites antérieurement (t. 30, p. 242), l'auteur chauffe au bain-marie le chlorure purpurécobaltique (déca) avec de l'ammoniaque étendue, en ajoutant de temps en temps du carbonate ammonique solide. Par la concentration, la solution prend peu à peu la couleur rouge-cerise foncé du carbonate octamine-cobaltique et ne dépose rien par refroidissement. Si le chlorure purpurécobaltique est mélangé de chlorure lutécobaltique, ce dernier reste insoluble.

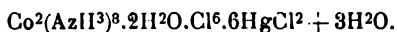
Chlorure octamine-rosécobaltique. — Ce sel cristallise généralement avec $2\text{H}^2\text{O}$, mais on l'obtient aussi avec $4\text{H}^2\text{O}$, dans des conditions qui n'ont pu être déterminées. La solution aqueuse de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1882.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1838.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1890 à 1903.

ce sel donne par l'addition de HgCl^2 un précipité cristallin rouge pâle qui a pour composition :



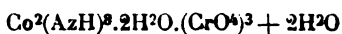
Le chlorure octamine-purpurécobaltique donne un sel double violet de même composition, mais sans eau de cristallisation, soluble dans l'eau bouillante et s'en déposant en petits prismes brillants. Si l'on chauffe au bain-marie la solution de ce sel double avec un peu d'acide chlorhydrique concentré, on obtient des lamelles d'un gris violet qui constituent le sel double prasécobaltique $\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^8\text{Cl}^6.3\text{HgCl}^2 + \text{H}^2\text{O}$.

En concentrant la solution presque à sec, on obtient des aiguilles vertes qui ont pour composition $\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^8\text{Cl}^6.\text{HgCl}^2$. Ce dernier sel est peu soluble dans l'eau froide, avec une couleur verte, soluble dans l'eau chaude mais avec la couleur violette du chlorure octamine-purpurécobaltique. Enfin on obtient un sel double avec 2HgCl^2 sous la forme d'un précipité cristallin vert, lorsqu'on ajoute une solution de chlorure prasécobaltique à une solution de chlorure mercurique.

AZOTATES. — Lorsqu'on ajoute de l'acide azotique concentré à la solution du carbonate octamine-cobaltique brut (préparé par le carbonate de cobalt), on obtient l'azotate correspondant, mélangé des azotates décamine et hexamine-cobaltiques. Ce dernier sel est le plus soluble, le sel déca, le moins soluble. Une seconde précipitation fournit le sel octamique pur. La solution aqueuse de ce sel l'abandonne en cristaux pyramidaux ayant pour composition $\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^8(\text{AzO}^3)^6.2\text{H}^2\text{O}$. Il peut aussi renfermer H^2O ou $6\text{H}^2\text{O}$. On l'obtient *anhydre* en grains cristallins brillants, rouges, en ajoutant de l'acide azotique concentré à la solution aqueuse bouillante du sel.

On peut aussi préparer cet azotate directement à l'aide du chlorure purpurécobaltique, transformé en carbonate octamique. Il est alors mélangé de *chloro-azotate prasécobaltique*. Ce sel se dépose de la solution très acide en croûtes cristallines vertes ou en aiguilles, renfermant $\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^8(\text{AzO}^3)^2\text{Cl}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$. Ce sel, beaucoup moins soluble que le chlorure prasécobaltique, forme aussi un précipité cristallin, lorsqu'on traite la solution par de l'acide azotique étendu ou de l'azotate de potassium.

CHROMATES. — Le sel octamine-purpurécobaltique



est un précipité brun qui cristallise de sa solution dans l'acide acétique faible en lamelles bronzées. Ce précipité brun est obtenu à l'aide du bichromate de potassium. Si l'on emploie le chromate neutre, on obtient un précipité vert-olive, qui diffère de l'autre en ce qu'il renferme $8\text{H}^2\text{O}$ de cristallisation.

Si l'on évapore la solution acétique de ces sels au bain-marie, on obtient par le refroidissement une poudre cristalline orangée, qui constitue le chromate acide $\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^8.2\text{H}^2\text{O}.(\text{CrO}^4)^2\text{CrO}^7+\text{H}^2\text{O}$. Ce sel est soluble dans l'eau avec une couleur orangée; l'addition d'acide azotique à la solution l'en sépare sous la forme d'une poudre rouge.

Chlorobichromate praséocobaltique $\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^8.\text{Cr}^2\text{O}^7.\text{Cl}^4+\text{H}^2\text{O}$. Précipité lamelleux, jaune vert, très soluble dans l'eau froide.

CHLOROPLATINATES. — Le chlorure octamine-purpuréocobaltique donne dans le chlorure platinique un précipité cristallin brun. Le chlorure praséocobaltique paraît donner aussi un chloroplatinate, mais ce sel est très soluble et altérable; l'alcool précipite de sa solution de fines aiguilles vertes, mais ces aiguilles ne renferment que 4 % de platine.

BICARBONATE OCTAMINE-COBALTIQUE. — L'auteur assigne maintenant à ce sel trois molécules d'eau au lieu de deux.

COMBINAISONS HEXAMINE-COBALTQUES. — A ces combinaisons appartient le chlorure dichrocobaltique décrit par M. F. Rose en 1871 et qu'il a obtenu par l'addition de HCl à une solution ammoniacale de chlorure de cobalt évaporée jusqu'à dépôt d'hydrate de cobalt. L'auteur l'obtient en évaporant à sec le carbonate octamique dissous dans l'ammoniaque faible, et ajoutant de temps à autre du carbonate ammonique. On répète plusieurs fois cette opération. Finalement le résidu est composé d'hydrate cobaltique et de carbonate hexamine-cobaltique. On reprend ce résidu par HCl étendu; l'hydrate cobaltique se dissout avec dégagement de chlore. En chauffant vers 100° et refroidissant brusquement, le chlorure hexamine-cobaltique $\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^6\text{Cl}^6+2\text{H}^2\text{O}$ se dépose sous la forme d'un précipité cristallin, d'un vert sale foncé, dont l'eau ne se dégage pas entièrement à 120° . Ce sel est soluble dans l'eau froide avec une couleur bleu-violet, qui devient plus rouge à chaud. L'acide chlorhydrique y produit alors un précipité rouge qui est formé de chlorure octamique.

La potasse donne immédiatement dans la solution du chlorure hexamine un précipité d'hydrate cobaltique; cette réaction est

caractéristique. Le bichromate potassique y produit un précipité de lamelles jaune-vert ; le chlorure mercurique, un précipité cristallin vert foncé ; le chlorure platinique ne produit un précipité qu'avec addition d'alcool.

Le *sulfate* $\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^6(\text{SO}^4)^3 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel, d'abord liquide, devient peu à peu cristallin lorsqu'on le traite par l'alcool. C'est une poudre cristalline rouge, soluble dans l'eau froide. La solution est précipitée par HCl ; le précipité renferme du chlore et de l'acide sulfurique et constitue un sel octamique.

Le *nitrate* $\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^6(\text{AzO}^3)^6 + 8\text{H}^2\text{O}$ est déliquescent et d'un rouge-cerise foncé.

Le *carbonate* $\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^6(\text{OH})^2(\text{CO}^3)^2 + 3\text{H}^2\text{O}$ est très soluble dans l'eau ; l'alcool le précipite sous forme huileuse ; un traitement réitéré de cette huile par l'alcool la concrète peu à peu. Si l'on évapore à l'air la solution du sel huileux, elle abandonne une masse cristalline $\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^6(\text{CO}^3)^3 + 3\text{H}^2\text{O}$ qui constitue le *carbonate neutre*.

SELS HEPTAMINE-COBALTIQUES (dérivés du chlorure mélando-cobaltique). — Le chlorure a déjà été décrit (t. 30, p. 244). Il est peu soluble dans l'eau. Sa solution est précipitée par le bichromate de potassium (non par le chromate neutre). Le précipité brun renferme $\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^6.\text{AzH}^2\text{Cl}.\text{Cl}^2.\text{Cr}^2\text{O}^7 + \text{H}^2\text{O}$; il est soluble dans l'eau bouillante ; le sel qui se dépose par le refroidissement paraît avoir perdu de l'acide chlorhydrique.

Le *chloroplatinate* $\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^6.\text{AzH}^2\text{Cl}.\text{Cl}^4.\text{PtCl}^4$ est un précipité brun-noir.

Si l'on chauffe la solution brune du chlorure jusqu'à ce qu'elle soit devenue rouge, le chlorure de platine y produit un précipité rouge-brun qui renferme 2HCl de moins, et l'auteur admet dans la solution rouge la présence d'un chlorure basique ayant pour composition $\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^6.\text{AzH}^2\text{Cl}.\text{Cl}^2(\text{OH})^2$.

Chloromercurates. — La solution brune du chlorure n'est pas précipitée par HgCl^2 . Ce n'est que lorsque la solution est devenue rouge, par l'action de la chaleur, qu'on obtient par refroidissement un dépôt de fines aiguilles rouge pâle, peu solubles dans l'eau froide et renfermant $\text{Co}^2(\text{AzH}^3)^6.\text{AzH}^2\text{Cl}.\text{Cl}^2(\text{OH})^2.3\text{HgCl}^2 + \text{H}^2\text{O}$.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la dinitroparadibromobenzine et sur ses dérivés ;
par MM. W.-D. SCHOONMAKER et J.-A. van MATER (1).

En nitrant la paradibromobenzine au moyen d'un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide azotique fumant, on obtient de la *β*-dinitroparadibromobenzine et deux mononitroparadibromobenzines, l'une fusible à 84° et l'autre liquide. Ce dernier corps se produit aussi lorsqu'on traite le corps fusible à 84°; purifié, par le mélange d'acide sulfurique et l'acide azotique, il semble donc dériver de son isomère par une transposition moléculaire.

La dinitroparadibromobenzine, bouillie avec du nitrite de potassium, fournit du dinitroparabromophénol, dont l'éther éthylique cristallise en petites aiguilles, fusibles à 66°.

A. FB.

Action du chlorure d'aluminium sur les dérivés monohalogénés de la benzine ; par M. O. von DUMREICHER (2).

La chlorobenzine ne réagit pas sur le chlorure d'aluminium, même après plusieurs jours de chauffe à 133°.

La bromobenzine réagit, au contraire, violemment sur le chlorure d'aluminium à une température un peu supérieure à 100°; lorsque le dégagement d'acides chlorhydrique et bromhydrique a cessé, on verse le produit dans l'eau et on distille dans un courant de vapeur d'eau; le liquide recueilli est ensuite fractionné au thermomètre. On obtient ainsi: à 75°,5, de la benzine pure; à 140-160°, de la monobromobenzine inattaquée; enfin, à 215-217°, un mélange de paradibromobenzine, fusible à 88° et d'un isomère liquide de ce corps.

L'iodobenzine est attaquée par le chlorure d'aluminium à 80°, avec dégagement d'acide chlorhydrique et mise en liberté d'iode: les produits de la réaction sont de la benzine et un mélange de di-iodobenzines, parmi lesquelles on a pu caractériser la para.

En terminant, l'auteur ajoute que le chlorure d'aluminium est sans action sur la paradibromobenzine.

AD. F.

(1) *American chemical journal*, t. 3, p. 184.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1866.

Sur l'arsénobenzol, l'arsénonaphtaline et le cacodyle phénylique;
par MM. A. MICHAELIS et C. SCHULTE (1).

L'arsénobenzol (t. 36, p. 471) se produit aussi lorsqu'on réduit l'acide monophénylarsinique au lieu de l'oxyde d'arséphényle; mais la réduction est plus difficile, et il faut faire agir l'acide phosphoreux à 180° pendant quelques heures.

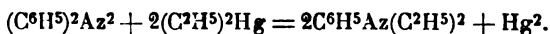
Le caractère chimique de l'arsénobenzol est tout différent de celui de l'azobenzol. Il se comporte, en général, comme l'arsenic. Ainsi, il s'unit comme on l'a vu, à l'iode; il fixe directement 2 atomes de soufre pour donner le sulfure d'arséphényle. Si on le fond avec plus de soufre il se dédouble suivant l'équation :



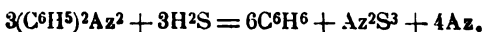
Chauffé avec du soufre et du sulfure ammonique, il donne le sesquisulfure $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{As}^2\text{S}^3$ (voir la note suivante).

Les agents oxydants transforment l'arsénobenzol en acide monophénylarsinique.

Le mercuréthyle à 150° donne la diéthylphénylarsine :

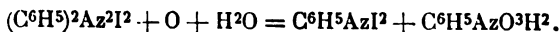


Le sulfure ammonique en solution aqueuse est sans action sur l'arsénobenzol. En solution alcoolique, il le dédouble complètement suivant l'équation :



L'acide iodhydrique en effectue aussi la décomposition complète, sans qu'il se forme de monophénylarsine.

L'iodarsénobenzol déjà décrit se décompose à la longue en une huile, l'iodure d'arséphényle, accompagnée d'aiguilles d'acide phénylarsinique. Cette décomposition a lieu avec fixation d'oxygène et d'eau :



La chaleur le décompose en triphénylarsine, iodure d'arsenic et arsenic libre.

ARSÉNONAPHTALINE $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{As} = \text{AsC}^{10}\text{H}^7$. — Le chlorure d'arsénaphtyle est une poudre cristalline blanche, fusible à 63°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, la benzine, etc. Les alcalis le convertissent en oxyde d'arsénaphtyle $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{AsO}$, poudre

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1952.

blanche, fusible à 245° , insoluble dans l'eau, l'éther, la benzine, peu soluble dans l'alcool bouillant. Porté à l'ébullition avec de l'alcool et de l'acide phosphoreux solide, il fournit l'*arsénonaphtaline*, qui se dépose par le refroidissement en aiguilles jaunes. Ce corps fond à 221° ; insoluble dans l'eau et dans l'éther, il est peu soluble dans l'alcool, la benzine, le chloroforme. Il fixe directement le chlore et le soufre. L'acide azotique le convertit en acide naphtylarsinique. La distillation sèche le décompose en naphthaline, arsenic et charbon.

PHÉNYLCACODYLE $(C^6H^5)_4As^2$. — Ce composé se produit lorsqu'on fait bouillir au réfrigérant ascendant l'oxyde d'arsédiphényle (t. 20, p. 217) en solution alcoolique avec un excès d'acide phosphoreux. Il se dépose en partie à l'état solide, en partie sous la forme d'une huile qui se concrète peu à peu. C'est une masse cristalline blanche, fusible à 135° , un peu soluble dans l'alcool, moins dans l'éther. Il s'oxyde à l'air en donnant l'anhydride diphénylarsinique $(C^6H^5)_4As^2O^3$. Le chlore le transforme en trichlorure $(C^6H^5)_3AsCl^3$. La distillation le dédouble en triphénylarsine et arsenic libre.

ED. W.

Sur les sulfures d'arséphényle; par M. C. SCHULTE (1).

SULFURE D'ARSEMONOPHÉNYLE C^6H^5AsS . — En chauffant légèrement une solution alcoolique étendue d'oxyde d'arséphényle saturée d'hydrogène sulfuré, il se dépose à l'état visqueux. On le lave à l'alcool, puis avec de l'ammoniaque chaude, qui enlève du sulfure d'arsenic, produit en petite quantité par une réaction secondaire; puis on le fait cristalliser dans la benzine bouillante, d'où il se dépose en fines aiguilles blanches.

Le chlorure d'arséphényle est tout aussi facilement réduit par H^2S .

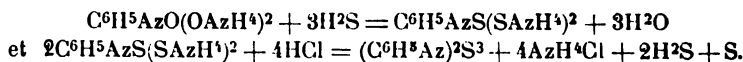
Le sulfure d'arséphényle est peu soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine froide, soluble dans la benzine bouillante et dans le sulfure de carbone froid. Il n'est pas attaqué par HCl . L'acide azotique le convertit en acide phénylarsinique, en mettant le soufre en liberté. Il est soluble dans la soude et précipitable de nouveau par HCl . Il est peu soluble dans le monosulfure d'ammonium, mais facilement dans le sulfure jaune; les acides précipitent de la solution le sesquisulfure d'arséphényle.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1955.

Le sulfure d'arséphényle fond à 152°; la distillation sèche le dédouble en triphénylarsine et As_2S_3 . Traité par le mercuréthyle, il donne déjà à froid de la diméthylphénylarsine et du sulfure de mercure.

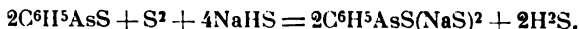
SESQUISULFURE D'ARSEPHÉNYLE $(\text{C}_6\text{H}_5\text{As})_2\text{S}_3$. — Il se forme par l'action de H_2S sur l'acide phénylarsinique ou, mieux, sur sa solution dans l'ammoniaque en excès. Après quelques heures de réaction, on sature par HCl , ce qui a lieu avec une réaction énergique. Le sesquisulfure se dépose sous forme résineuse. On le lave à l'alcool et on le fait cristalliser dans la benzine chaude, qui l'abandonne en petits prismes transparents, d'un jaune pâle. L'acide acétique l'abandonne en lamelles opaques. Il est peu soluble dans ce liquide, ainsi que dans l'alcool bouillant et dans l'éther, d'où il se dépose de fines aiguilles blanches. Il fond à 130° et se décompose à une température plus élevée. L'acide azotique le convertit en acide phénylarsinique. Il est presque insoluble dans l'ammoniaque, un peu soluble dans la soude, très soluble dans les polysulfures.

L'auteur établit que ce composé ne peut pas être un mélange de monosulfure et de soufre, ni un sulfhydrate $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}_2\text{S}(\text{HS})_2$. Il représente la formation du sesquisulfure par les équations :



La présence du soufre libre a été constatée.

Phényl-sulfarséniate disodique $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsS}(\text{NaS})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. — Ce sel se forme par l'action du sulfhydrate sulfuré de sodium sur le monosulfure et le sesquisulfure d'arséphényle, par exemple.



Il se sépare en belles aiguilles lorsqu'on ajoute de l'alcool à la solution aqueuse concentrée au bain-marie à consistance sirupeuse. Il est efflorescent à l'air sec. L'acide chlorhydrique en sépare le sesquisulfure d'arséphényle.

ED. W.

**Sur les isophosphines aromatiques; par MM. A. MICHAELIS
et L. GLEICHMANN.**

Dans leurs recherches sur les phosphines aromatiques mixtes, les auteurs ont cherché, pour éviter l'emploi des combinaisons alcooliques du zinc, de préparer les iodures de phosphonium

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1961.

par l'action des iodures alcooliques sur le chlorure de phénylphosphine, en présence du zinc. En général, le procédé a fourni de bons résultats. En employant le chlorure de benzyle pour obtenir des phosphoniums benzyliques, ils sont arrivés à un résultat inattendu : ils ont obtenu un représentant d'une nouvelle classe de composés, qu'ils nomment *isophosphine*.

Isobenzylphénylphosphine. — Lorsqu'on chauffe un mélange de chlorure de benzyle (2 parties) et de chlorure de phosphényle (1 partie) avec de la grenaille de zinc, il s'établit une réaction énergique, qui se continue ensuite d'elle-même, avec dégagement de HCl. La réaction terminée, on décante le liquide, qui est du chlorure de benzyle en excès, et on traite par la soude la masse résineuse solide, qui est un sel zincique double. Ce sel est décomposé par la soude; celle-ci laisse une masse pâteuse, qu'on lave à l'eau et qu'on dissout dans l'alcool. On précipite enfin la solution alcoolique par l'eau et on fait cristalliser le précipité dans l'acide acétique étendu (à 50 %) et bouillant, qui abandonne le produit en aiguilles feutrées blanches. On l'obtient en un lacs de longues aiguilles déliées et brillantes lorsqu'on ajoute de l'éther à la solution dans un peu de toluène froid. Ces aiguilles fondent à 170-171°. Leur composition correspond à l'une des deux formules $C^{13}H^{13}P$ ou $C^{25}H^{25}P^2$. La première est celle d'une benzylphénylphosphine $C^7H^7.C^6H^5.PH$; la seconde est cette formule doublée et diminuée de CH^2 .

Les iodures alcooliques sont sans action sur ce corps, qui se distingue ainsi des autres phosphines secondaires. L'anhydride acétique est également sans action; du moins la combinaison qui se forme se dédouble-t-elle déjà par l'exposition à l'air. Le chlorure de benzyle dissout le corps, mais sans le modifier, même à 200°. Les agents oxydants faibles sont sans action; l'acide chromique fournit de l'acide benzoïque et de l'acide phosphorique. Chauffé avec de la chaux sodée, il donne de l'acide phosphorique, de la benzine et du toluène.

Exposé dans un atmosphère de chlore, le produit en question fond en une masse visqueuse jaune, à laquelle la soude enlève le chlore fixé en donnant un corps incolore qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, fusibles à 154-155° et ayant pour composition $C^{13}H^{13}PO$ ou $C^{25}H^{25}P^2O^2$. Cet oxyde est insoluble dans les alcalis (la benzylphénylphosphine secondaire aurait dû donner un acide phosphinique).

L'isophosphine benzylphénylique offre, en général, l'allure de la dibenzylphosphine décrité par M. Hofmann (t. 17, p. 233). On obtient un isomère de cette dernière, l'*isocrésylbenzylphosphine* $C^1H^{13}P$ (peut-être $C^{17}H^{28}P^3$), en faisant réagir le chlorure de benzyle sur le chlorure de phosphocrésyle en présence du zinc. Ce corps cristallise en aiguilles légères, incolores, fusibles à 187°. L'action du chlore, puis de la soude, le transforme en oxyde.

La constitution de ces isophosphines est encore très obscure. Peut-être ces corps sont-ils des polymères des phosphines secondaires proprement dites, et leur indifférence serait due à cette circonstance.

ED. W.

Sur les phosphines aromatiques tertiaires mixtes et sur leurs combinaisons avec le sulfure de carbone; par M. L. CZIMATIS (1).

Les phosphines mixtes suivantes ont été obtenues par l'action du zinc-méthyle et du zinc-éthyle sur les chlorures de phosphocrésyle et de phosphoxylyle. Avec le premier de ces chlorures, il faut modérer la réaction en refroidissant et en diluant le chlorure dans la benzine. Après expulsion du dissolvant, on décompose la combinaison zincique par la soude et on rectifie la base ainsi isolée.

Paradiméthylcrésylphosphine $C^6H^4(CH^3)_3P(CH^3)_3$. — Liquide incolore, d'une odeur désagréable, bouillant à 210° et ne se solidifiant pas à -10°. Elle est soluble dans les acides. Le chloroplatinate la précipite en flocons. Elle est inaltérable à l'air, mais l'oxyde de mercure l'attaque avec énergie en donnant l'oxyde $C^7H^7P(CH^3)_3O$ qu'on enlève par l'eau et qui reste, par l'évaporation, sous la forme d'un liquide épais. L'addition de $HgCl^2$ à sa solution aqueuse y produit un précipité pulvérulent blanc, soluble à chaud et cristallisant par le refroidissement en petites aiguilles soyeuses, fusibles à 156° et renfermant $C^7H^7P(CH^3)_3O.HgCl^2.H^2O$.

L'iodure de méthyle s'unit énergiquement à cette phosphine (qu'il faut dissoudre dans l'éther) en donnant l'*iodure* $C^7H^7P(CH^3)_3I$. Ce sel est en aiguilles incolores, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, insolubles dans l'éther. Il fond à 255°. Il se combine à $HgCl^2$ en donnant des aiguilles asbestoïdes.

L'*hydrate*, obtenu par l'action de Ag^2O sur l'iodure, est une masse déliquescante. Le *chloroplatinate* $[C^7H^7.P(CH^3)_3Cl]^2PtCl^4$ est en lamelles orangées peu solubles, fusibles à 230°.

L'addition d'iode à l'iodure quaternaire produit un *periodure*

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2011

(triiodure) qui cristallise dans l'alcool bouillant en rhombes superposés, d'un bleu d'acier, peu solubles dans l'éther et dans la benzine.

La diméthylcrésylphosphine s'unit à chaud au chlorure de benzyle en donnant une masse incristallisable. Le chloroplatinate $[C^7H^7.P(CH^3)_2C^7H^7Cl]_2PtCl_4$ est un précipité grenu jaune.

La paradiéthylcrésylphosphine $C^7H^7.P(C^2H^5)_2$ bout à 240° . L'iodure de méthyl-diéthylcrésylphosphonium forme des aiguilles incolores, fusibles à 137° .

Diméthylxylphosphine $C^8H^9.P(CH^3)_2$. — Liquide incolore, bouillant à 230° .

Diéthylxylphosphine $C^8H^9P(C^2H^5)_2$. — Liquide épais, qui bout à 260° . Les iodures quaternaires (méthylique et éthylique) qu'elle fournit sont solubles dans l'eau et dans l'alcool bouillant, insolubles dans l'éther. Le chloroplatinate de méthyl-diéthylxylphosphonium est en lamelles rhombiques jaunes, fusibles à 202° . L'iodure quaternaire méthylique fond à 136° .

Dans toutes ces phosphines, l'introduction de CH^3 dans le groupe aromatique élève le point d'ébullition de 20° ; la même modification dans les groupes alcooliques l'élève de 30° .

M. Hofmann a montré que les phosphines à radicaux alcooliques donnent des combinaisons cristallisées avec CS_2 . On obtient des combinaisons analogues avec les phosphines aromatiques mixtes méthylées; plus difficilement avec les mêmes phosphines éthylées.

Diméthylphénylphosphine et CS_2 . — La combinaison doit être modérée par l'addition d'éther. Elle se sépare en lamelles chatoyantes rouges, insolubles dans l'éther, solubles dans l'alcool et dans le sulfure de carbone. Elle a pour composition $C^6H^5P(CH^3)_2-CS_2$. Elle fond à 96° en se dissociant; la fusion en tube scellé n'a lieu qu'à 101° . Elle se dissout dans les acides et est de nouveau précipitée par la soude. La solution chlorhydrique fournit un chloroplatinate amorphe, jaune clair, $[C^6H^5P(CH^3)_2.HCl.CS_2]_2PtCl_4$, qui perd rapidement CS_2 à l'air.

La combinaison primitive est peu à peu décomposée par l'eau. L'action de l'iodure de méthyle a aussi pour effet de chasser le sulfure de carbone.

Diméthylcrésylphosphine et CS_2 . — La réaction est très énergique et il faut faire intervenir l'éther. La combinaison $C^7H^7P(CH^3)_2CS_2$ forme des lamelles nacrées, fusibles à 110° à l'air libre, à 116° en tubes scellés.

La combinaison *diméthylxylylique* $C^6H^9P(CH^3)_2CS^2$ se fait plus difficilement. Elle fond à 115° à l'air libre, à 121° en tube scellé.

La *diéthylphénylphosphine* ne s'unit que très difficilement à CS^2 , en donnant un produit cristallin rouge impropre à l'analyse.

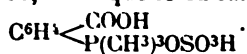
ED. W.

Sur la triméthylphosphobenzobétaïne ; par MM. A. MICHAELIS et L. CZIMATIS (1)

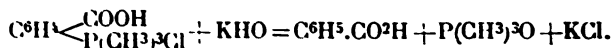
Le permanganate de potassium, qui transforme l'acide paracrésylphosphinique en acide benzophosphinique, convertit de même le chlorure de triméthylcrésylphosphonium en *chlorhydrate de triméthylphosphobenzobétaïne* $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{P(CH}^3\text{)}_3 \end{smallmatrix} Cl$. L'oxydation doit avoir lieu en solution alcaline, vers 55° . La solution filtrée est saturée par HCl et évaporée à sec, puis l'on fait cristalliser le résidu dans l'alcool bouillant. Ce chlorure cristallise en prismes incolores, brillants, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, insolubles dans l'éther. Chauffé, il se décompose sans fondre. Le *chloroplatinate* est un précipité cristallin, jaune clair.

La *bétaïne* libre cristallise dans l'eau en rhomboèdres efflorescents, qui renferment $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{P(CH}^3\text{)}_3 \end{smallmatrix} O + 3H^2O$.

L'*acétate* cristallise en fines aiguilles nacrées. L'*azotate* est également en aiguilles, ainsi que le *sulfate acide*



La potasse dédouble le chlorhydrate de cette bêtaïne d'après l'équation :



Lorsqu'on traite par le permanganate le produit d'addition du bromure d'éthylène à la diméthylcrésylphosphine, l'éthylène est brûlé, et on obtient l'oxyde $C^6H^7.P(CH^3)_2O$, qui est alors oxydé plus lentement, en donnant le composé $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{P(CH}^3\text{)}_2 \end{smallmatrix} O$, à la fois phosphine et acide, qui cristallise par l'évaporation de sa solution alcoolique en prismes incolores, à saveur légèrement acide. Ce corps fond à 243° et peut être sublimé. Il résiste à l'action de la potasse chaude.

ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2018.

Sur de nouveaux corps contenus dans le goudron de houille, les pyrocrésols isomériques α , β , γ ; par M. H. SCHWARZ (1).

L'auteur a entrepris l'étude d'un produit qu'on rencontre dans les dernières fractions de la rectification industrielle du phénol provenant du goudron de houille. Ce produit est de consistance butyreuse ; il est insoluble dans les phénates alcalins, et bout de 180° à 350° et au delà. L'auteur en a extrait d'abord du métacrésol $C^7H^6()$, et ensuite des cristaux solubles dans la plupart des dissolvants neutres, présentant une composition constante, mais un point de fusion variable entre 85° et 195° . En soumettant ces cristaux à de nombreuses cristallisations fractionnées, on arrive à en séparer trois corps, bien cristallisés, fusibles, l'un à 195° , le second à 124° , le troisième à $104-105^{\circ}$. Ces trois corps paraissent avoir la même formule $C^{28}H^{22}O^2$: l'auteur leur donne le nom de *pyrocrésols*, en appelant α le corps fusible à 195° , β celui qui fond à 124° , et γ celui qui fond à $104-105^{\circ}$.

Les pyrocrésols ne sont pas altérés lorsqu'on les fait passer en vapeurs sur de la poudre de zinc chauffée au rouge.

Oxydés par l'acide chromique en solution acétique, ou par l'acide nitrique (d'une densité de 1,4) à l'ébullition, ils donnent des dérivés de formule $C^{28}H^{22}O^4$, *oxydes de pyrocrésols*. Le dérivé α fond à 168° , le dérivé β à 95° , le dérivé γ à 77° ; ces trois oxydes sont, comme les pyrocrésols eux-mêmes, distillables sans décomposition.

Traités à l'ébullition par un mélange de 1 vol. AzO^3H et 2 vol. SO^4H^2 , les oxydes de pyrocrésols se dissolvent d'abord, puis le liquide se trouble et laisse déposer des cristaux dont la composition paraît être $C^{28}H^{15}Az^7O^{18}$; ces *oxydes d'heptanitropyrocésols* sont insolubles dans l'eau et solubles dans l'acide acétique, où on peut les faire cristalliser : les isomères α , β , γ , détonent tous trois avant de fondre. Ils paraissent fournir des dérivés amidés par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique, mais ces derniers dérivés n'ont pas été isolés.

Lorsqu'on traite l' α -pyrocésol par le brome en solution acétique, on obtient un précipité cristallin, d'un jaune rougeâtre, paraissant avoir pour formule $C^{28}H^{22}Br^8O^2$; par l'action d'une température de 100° , par l'ébullition avec l'eau, ou simplement par lavage à l'alcool, ce corps se transforme en lamelles blanches,

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 3, p. 726-745.

fusibles à 200°, qui renferment $C^{28}H^{23}Br^3O^2$. Le γ -pyrocrésol se comporte vis-à-vis du brome comme son isomère α ; le perbromure n'a pas été étudié; le dérivé tribromé fond à 183°.

Les oxydes d' α et de γ -pyrocrésol ne semblent pas être attaqués par le brome.

L' α -pyrocrésol se dissout dans l'acide sulfurique concentré, en donnant un acide sulfoné sirupeux; cet acide fournit des sels de baryum et de sodium cristallisés, ayant pour formule, l'un $C^{28}H^{22}S^4O^{14}Ba^2$, et l'autre $C^{28}H^{22}S^4O^{14}Na^4 + 2H^2O$. Le γ -pyrocrésol fournit un acide analogue.

Les oxydes de pyrocrésol ne donnent pas d'acides sulfonés.

L'auteur admet provisoirement pour les pyrocrésols la formule de constitution $C^7H^7-C^7H^6-O-O-C^7H^6-C^7H^7$.

AD. F.

Nouvelles recherches sur les dérivés diazoïques;
par M. P. GRIESS (1).

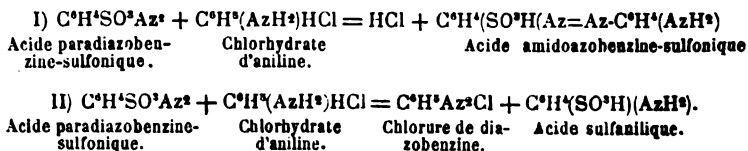
(HUITIÈME MÉMOIRE.)

Dans ce mémoire, l'auteur étudie l'action des acides sulfoconjugués diazoïques sur les amines aromatiques primaires.

Action de l'acide paradiazobenzine-sulfonique sur l'aniline.

— On abandonne au repos, pendant 24 heures, un mélange de 1 moléc. du corps diazoïque avec 1 moléc. de chlorhydrate d'aniline. Il se sépare un précipité d'un blanc jaunâtre, constitué par un acide *amidoazobenzine-sulfonique*. Le liquide filtré contient du chlorure de diazobenzine et de l'acide sulfanilique. Par addition d'une solution de brome dans l'acide bromhydrique, on sépare la diazobenzine à l'état de perbromure. Les eaux-mères contiennent l'acide sulfanilique, que l'on peut purifier par cristallisation dans l'eau bouillante.

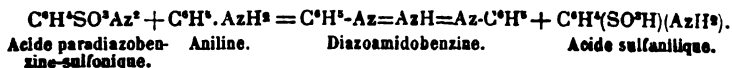
La réaction a donc lieu de deux manières différentes, que l'on exprime par les équations :



Si on fait agir l'acide paradiazobenzine-sulfonique sur l'aniline

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2183.

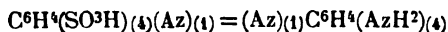
libre, la réaction a lieu d'une manière différente ; au lieu de chlorure de diazobenzine, on obtient une quantité équivalente de diazoamidobenzine, d'après l'équation :



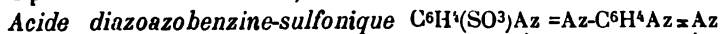
Lorsqu'on ajoute 2 molécules d'aniline à 1 molécule d'acide diazobenzine-sulfonique en dissolution aqueuse, le liquide prend une coloration jaune ; il se précipite un mélange de diazoamidobenzine et d'acide amidoazobenzine-sulfonique, que l'on sépare par l'éther ; ce corps ne dissout que le dérivé diazoamidé. L'eau-mère, d'où se sont séparés les corps azoïques, renferme l'acide sulfanilique formé dans la réaction. La diazoamidobenzine obtenue renferme toujours une certaine quantité de son isomère l'amidoazobenzine.

Acide amidoazobenzine-sulfonique. — On purifie ce corps en le transformant en sel d'ammonium, qui cristallise dans l'eau chaude en belles lamelles brillantes, d'un jaune orangé. On obtient l'acide libre en additionnant d'acide chlorhydrique une dissolution bouillante du sel d'ammonium ; on lave à l'eau froide.

On obtient alors des aiguilles microscopiques, jaunâtres, insolubles dans l'eau, dans l'éther, dans l'alcool et dans le chloroforme. Sa saveur est peu prononcée ; il laisse un arrière-goût légèrement amer, qui devient bientôt très sucré. Chauffé, il se décompose en charbonnant. Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il se scinde en acide sulfanilique et en paraphénylène-diamine. Cette réaction donne la clef de sa constitution, que l'on peut exprimer au moyen de la formule suivante :



Le sel de baryum cristallise en aiguilles jaune rougeâtre, très peu solubles dans l'eau, même à l'ébullition.

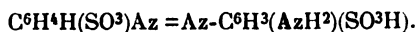


On obtient ce corps en faisant agir l'acide nitreux sur l'acide amidoazobenzine-sulfonique en suspension dans l'eau.

Cet acide forme des aiguilles jaunâtres, insolubles dans les dissolvants neutres, solubles dans la potasse caustique. Il se décompose lorsqu'on le chauffe, en déflagrant vivement. Chauffé à l'ébullition avec de l'eau, il se transforme en azoparasulfoxybenzophénol $\text{C}^6\text{H}^4(\text{SO}^3\text{H})\text{Az}=\text{Az-C}^6\text{H}^4.\text{OH}$, avec dégagement

d'azote. Dans les mêmes circonstances l'alcool donne naissance à de l'acide *azobenzine-sulfonique* $C^6H^4(SO^3H)Az=Az-C^6H^5$, identique au corps obtenu par l'auteur en faisant agir l'acide sulfurique fumant sur l'azobenzine (t. 14, p. 276).

Acide amidoazobenzine-disulfonique



— On obtient cet acide en chauffant à 100° 1 p. du dérivé monosulfoné avec 4 p. d'acide sulfurique fumant. La réaction est terminée lorsqu'une prise d'essai, additionnée d'eau, ne donne plus de précipité. On ajoute alors 15 p. d'eau et de l'acide chlorhydrique concentré ; l'acide disulfoné se sépare presque complètement. On filtre, on lave avec de l'acide chlorhydrique dilué et on dessèche le produit avec du papier à filtrer. On purifie l'acide disulfoné en le dissolvant dans aussi peu d'eau que possible et en reprecipitant la dissolution par l'acide chlorhydrique.

L'acide amidoazobenzine-disulfonique cristallise en aiguilles violettes, très solubles dans l'eau chaude, assez peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool. C'est une matière colorante qui teint la laine et la soie en un beau jaune. Traité par les agents réducteurs (étain et HCl), il se scinde en acide sulfanilique et en acide diamidobenzine-sulfonique. *Le sel de baryum*, $C^{12}H^7Az^2(AzH^2)(SO^3)^2Ba + 7\frac{1}{2}H^2O$, se dissout facilement dans l'eau bouillante ; il cristallise en aiguilles d'un jaune rougeâtre.

Acide diazoazobenzine-disulfonique. — On obtient ce corps en faisant passer un courant de vapeurs nitreuses à travers l'acide disulfoné précédemment décrit, mis en suspension dans l'eau. En additionnant la liqueur d'alcool et d'éther, on voit se séparer des aiguilles d'un jaune sale, douées d'une saveur acide et astringente, qui se décomposent lorsqu'on les chauffe, en se boursouflant comme les serpents de Pharaon. Soumis à l'ébullition avec l'alcool, ils se transforment en un acide *azobenzine disulfonique* $C^6H^4(SO^3H)Az=AzC^6H^4(SO^3H)$, qui forme des aiguilles déliquescentes jaunes.

Les acides obtenus par l'auteur ont été reconnus identiques aux produits qu'on obtient en sulfoconjugant l'amidoazobenzine, d'après le procédé breveté par M. Grässler (*brevet allemand*, du 12 mai 1878).

Dans une addition à ce brevet, M. Grässler donne, comme mé-

thode de préparation du jaune solide (jaune d'amido), l'action du dérivé diazoïque de l'acide sulfanilique sur l'aniline, méthode qui a été décrite plus haut et que l'auteur a trouvée dès 1876. Si toutefois on suit les indications du brevet, on n'obtient *pas trace* du produit sulfoconjugué.

L'auteur a cherché à appliquer cette méthode à la production industrielle du jaune solide. Il n'a obtenu jamais plus de 20 % de l'acide paradiazobenzine-sulfonique employé.

Action de l'acide paradiazobenzine-sulfonique sur les toluidines isomériques. — L'action peut avoir lieu de deux manières différentes comme pour l'aniline : il se produit d'un côté un dérivé amidoazoïque sulfoconjugué, tandis qu'une autre partie des corps mis en présence réagissent en donnant lieu à la formation de chlorure de diazotoluène, en même temps qu'il se régénère de l'acide sulfanilique.

Le chlorhydrate d'orthotoluidine donne lieu surtout à la dernière réaction ; c'est le contraire qui a lieu avec le chlorhydrate de métatoluidine. Lorsqu'on emploie la paratoluidine, on n'obtient pas trace de dérivés amidoazoïques.

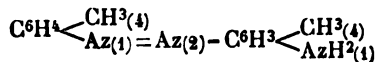
On sait que lorsqu'un dérivé diazoïque se combine à un corps aromatique, oxhydrlé ou amidé, le groupe azoïque - Az = Az - se substitue à l'hydrogène qui est à la place *para* par rapport à l'oxhydryle ou à l'amidogène AzH². On a déduit de ce fait que les dérivés aromatiques oxhydrlés ou amidés, où la position *para* par rapport à OH ou à AzH² est occupée, ne peuvent réagir avec les dérivés diazoïques.

L'auteur s'élève contre cette idée, qui est contredite par le fait que l'acide paroxybenzoïque s'unit au dérivé diazoïque de l'acide sulfanilique, tout comme l'acide salicylique et l'acide métoxybenzoïque, en donnant le corps :



qui cristallise en aiguilles d'un jaune clair, solubles dans l'eau chaude (1).

(1) De nouvelles recherches de MM. Nœlting et Witt. (*Moniteur scientifique* 1883, t. 13 p. 38) viennent à l'appui de cette manière de voir. Ces chimistes ont réussi à préparer le dérivé amidoazoïque dérivant de la paratoluidine :



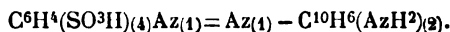
Action de l'acide paradiazobenzine-sulfonique sur l' α -et sur la β -naphtylamine. — Les deux naphtylamines se comportent d'une manière tout à fait différente des bases de la série de la benzine. Il se forme directement des corps amidoazoïques sulfoconjugués, sans produits secondaires.

Acide α -amidoazonaphtaline-parabenzine-sulfonique :



Ce corps a déjà été décrit par l'auteur (1). Le *sel de potassium* cristallise avec 3 molécules d'eau ; il forme des lamelles jaune brunâtre, très solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide. Le *sel de baryum* forme des aiguilles brunes, peu solubles dans l'eau. Il contient également $3\text{H}^2\text{O}$.

Acide β -amidoazonaphtaline-parabenzine-sulfonique :



On ajoute le dérivé diazoïque de l'acide sulfanilique à une dissolution aqueuse de chlorhydrate de β -naphtylamine ; on abandonne pendant quelque temps au repos et on soumet le liquide à l'ébullition jusqu'à ce que l'acide formé ait pris une structure cristalline. On le purifie en le transformant en sel de potassium, que l'on précipite par l'acide chlorhydrique. On obtient alors de petites aiguilles rouge jaunâtre, que l'on peut faire cristalliser dans l'eau bouillante. Ce corps se distingue nettement de son isomère α par sa grande solubilité dans l'alcool chaud. Il est insoluble dans l'éther. Son *sel de potassium* cristallise en lamelles d'un jaune d'or, solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide.

Réduction des acides amidoazonaphtalinebenzine sulfoniques. — Les deux isomères, réduits par l'étain et l'acide chlorhydrique, se scindent en acide sulfanilique et en diamidonaphtalines que l'on sépare très facilement.

Diamidonaphtaline $\text{C}^{10}\text{H}^6(\text{AzH}^2)_2$ (provenant du dérivé azoïque

Ce corps, traité par les agents réducteurs, se scinde en paratoluidine et en orthocrésylène-diamine.

Quoi qu'il en soit, ces réactions sont exceptionnelles, et on peut affirmer que, dans la plupart des cas, le dérivé diazoïque s'unit au corps aromatique en *para* par rapport à OH ou à AzH^2 , et que par conséquent la majeure partie des dérivés amidés ou hydroxylés dont la place *para* par rapport à AzH^2 ou à OH est occupée, ne réagissent pas avec les corps diazoïques.

(1. *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 224.

G. DE B.

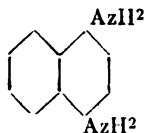
α décrit plus haut). — Cette base est incolore, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, peu soluble dans l'eau chaude. Sa solution aqueuse se décompose rapidement avec formation de flocons violets. Elle est douée d'une saveur âcre provoquant le dégoût; elle produit sur la langue des douleurs très vives qui durent plusieurs jours. Elle fond à 120° . Le chlorure ferrique, ajouté à sa dissolution chlorhydrique, la transforme en α -naphtoquinone. Son *chlorhydrate* cristallise en lamelles blanches, brillantes, insolubles dans l'acide chlorhydrique.

Cette diamidonaphtaline est identique avec la base obtenue par M. Perkin en 1866 (t. 8, p. 399) en réduisant l'amidoazonaphtaline, et avec le produit préparé par MM. Liebermann et Dittler, par la réduction de l' α -amidonitronaphtaline (t. 30, p. 564).

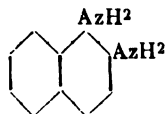
Diamidonaphtaline (provenant du dérivé β -amidoazoïque). — Ce corps forme des lamelles argentées, à saveur âcre et amère, fusibles à 95° . Le perchlorure de fer ne la transforme pas en naphtoquinone. Le *chlorhydrate* est soluble dans l'eau froide; l'acide chlorhydrique le précipite de ses solutions.

On connaît encore deux autres diamidonaphtalines qui ont été obtenues par M. de Aguiar, au moyen des deux naphthalines dinitrées correspondantes.

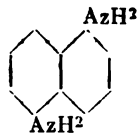
L'auteur propose pour ces quatre diamidonaphtalines les formules de structure suivantes :



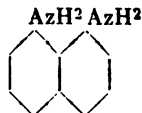
Point de fusion 120°
(dérivant de l' α -amidoazonaphtaline).



Point de fusion 95°
(dérivant de l'acide azo- β -amidonaphtaline-benzine-sulfonique).



Point de fusion 189°
(provenant de l' α -dinitronaphtaline).



Point de fusion 66°
(provenant de la β -dinitronaphtaline).

Action de l'acide paradiazobenzine-sulfonique sur les acides amidonaphtyl-sulfureux. — Dans cette réaction, il se produit directement les acides disulfonés de l'amidoazonaphtaline-benzine. L'auteur a surtout étudié les corps dérivant de l'acide α -amido-

naphthyl-sulfureux (acide naphthionique de Piria). On prépare ce corps de la manière suivante :

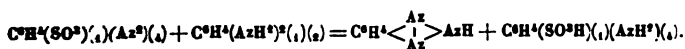
On dissout l'acide α -amidonaphthylsulfureux dans la potasse diluée; on ajoute à la dissolution l'acide paradiazobenzine-sulfonique, et au bout de quelque temps de l'acide acétique. On chauffe à l'ébullition et on additionne la liqueur de chlorure de baryum. On filtre le précipité brun (sel acide de Ba), on le lave à l'eau froide, et on le décompose par la quantité théorique d'acide sulfurique. L'acide $C^6H^4(SO^3H)Az=AzC^{10}H^5(SO^3H)AzH^2$, obtenu par l'évaporation du liquide filtré, se présente sous la forme d'une masse cristalline rouge jaunâtre, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Ce corps est une matière colorante, il teint la laine et la soie en un bel orangé. — Le sel de baryum acide $(C^{16}H^{12}Az^3S^2O^6)^2Ba + 8H^2O$, mentionné ci-dessus, forme des aiguilles d'un brun-violet à reflets verts, très peu solubles dans l'eau chaude. — Le sel de baryum neutre se prépare en faisant bouillir le corps précédent avec du $BaCO^3$ en suspension dans l'eau. Le sel neutre, $C^{16}H^{14}Az^3S^2O^6Ba + 7\frac{1}{2}H^2O$, forme des aiguilles et des lamelles d'un rouge foncé, très solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide.

Le nouvel acide azoïque, soumis à la réduction, se scinde en acides sulfanilique et *diamidonaphtaline-sulfonique*. On sépare ces corps par l'eau chaude; l'acide sulfanilique, beaucoup plus soluble, reste dans les eaux-mères. Le nouvel acide forme des lamelles grises, insolubles dans l'alcool. Les solutions aqueuses, même très diluées, sont précipitées en bleu verdâtre par le chlorure ferrique.

Action de l'acide paradiazobenzine-sulfonique sur les trois phénylène-diamines isomériques. — En ajoutant de l'acide paradiazobenzine-sulfonique à une solution aqueuse de chlorhydrate de para-phénylène-diamine, il se dégage de l'azote et on obtient une matière brune, gommeuse, dont l'étude n'a pas été poursuivie.

L'orthophénylène-diamine donne lieu à une réaction analogue; la masse brune gommeuse, qu'on obtient par évaporation du liquide, contient encore un peu d'acide sulfanilique et un corps faiblement basique, qu'on isole en traitant la masse par l'éther; on purifie le produit par cristallisation dans le chloroforme. On obtient finalement des aiguilles nacrées, fusibles vers 100° , cons-

tituées par l'azimido-benzine $C^6H^4 \begin{smallmatrix} Az \\ \diagup \diagdown \\ Az \end{smallmatrix} AzH$. Ce corps s'est formé d'après l'équation :

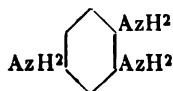


Quant à la métaphénylène-diamine, elle s'unit à l'acide para-diazo-benzine-sulfonique, en donnant un acide diamidoazobenzine-sulfonique $C^6H^4(SO^3H)Az = AzC^6H^3(AzH^2)_2$, identique à l'acide obtenu par M. Witt en traitant la chrysoïdine (diamidoazobenzine) par l'acide sulfurique concentré.

Cet acide, réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, se scinde en acide sulfanilique et en triamidobenzine. Voici comment on parvient à isoler ce dernier corps : lorsque la réduction est achevée, on ajoute au liquide 2 fois son volume d'eau et on laisse reposer pendant 12-15 heures. L'acide sulfanilique cristallise presque complètement. On filtre, on élimine l'étain par l'hydrogène sulfuré, on filtre de nouveau, on évapore à un faible volume et on verse le liquide concentré dans une dissolution concentrée de soude caustique. La triamidobenzine se sépare sous forme de grumeaux qu'on presse dans du papier à filtrer pour les débarrasser de l'eau-mère. La distillation du produit est une huile légèrement jaunâtre, qui se solidifie en une masse cristalline. La triamidobenzine est très soluble dans l'alcool et dans l'eau froide, peu soluble dans l'éther et dans le chloroforme ; elle brunit à l'air et s'altère rapidement, surtout à l'état humide. Le chlorure ferrique colore ses dissolutions en rouge vineux.

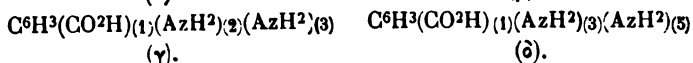
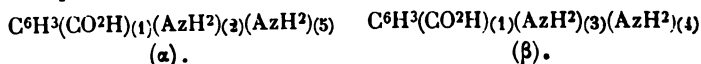
Le sulfate de triamidobenzine $C^6H^3(AzH^2)_3H^2SO^4$ cristallise en petites aiguilles, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool.

Comme il fallait s'y attendre, cette triamidobenzine est identique avec celle que fournit la réduction de la chrysoïdine ; l'auteur pense, avec M. Witt, qu'elle est également identique avec celle obtenue par M. Salkowsky (t. 17, p. 226) en réduisant la dinitraniline. Sa constitution est alors exprimée par la formule :



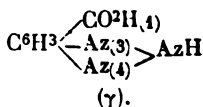
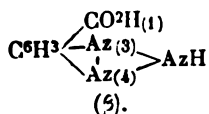
Action de l'acide paradiazobenzine-sulfonique sur les acides

diamidobenzoïques.— On sait qu'on connaît quatre acides diamidobenzoïques sur les six prévus par la théorie; ce sont les suivants :

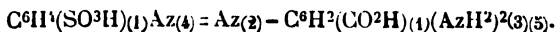


L'acide (α) contient les groupes amide dans la même position relative que la paraphénylène-diamine; les acides (β) et (γ) sont analogues à l'ortho; l'acide (δ) à la métaphénylène-diamine.

Leur action sur le dérivé diazoïque découle de leur constitution : c'est ainsi que l'acide (α) donne des résines brunes, tandis que les acides (β) et (γ) donnent naissance, entre autres produits, à deux acides azimidobenzoïques :

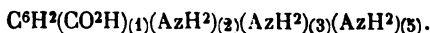


Quant à l'acide δ -diamidobenzoïque, il s'unit à l'acide para-diazobenzine-sulfonique, en donnant l'acide *azo- δ -diamidobenzoïque parabenzine-sulfonique* :



On prépare ce corps en additionnant une solution aqueuse froide d'acide δ -diamido-benzoïque ou de son chlorhydrate avec une quantité équivalente d'acide paradiazobenzine-sulfonique; on abandonne la liqueur à elle-même en agitant de temps à autre. Il se dépose des aiguilles d'un brun-rouge; on les purifie en les dissolvant dans la potasse, et en précipitant la solution alcaline filtrée par l'acide chlorhydrique.

L'acide libre est peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il est très instable; l'eau bouillante le décompose en le transformant en une substance amorphe, brune. L'acide chlorhydrique et l'étain le scindent en acide sulfanilique et en *acide triamidobenzoïque* :



Ce corps est soluble dans l'eau chaude; il cristallise par le refroidissement en cristaux incolores, qui se colorent rapidement en brun à l'état humide. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa dissolution aqueuse se décompose rapidement à l'air, en se colorant en rouge; il se dépose en même temps une matière

brune. Cette décomposition a lieu immédiatement par l'addition de perchlorure de fer. Distillé avec du sable, il se décompose en charbonnant avec dégagement d'ammoniaque; il paraît se former une petite quantité de triamidobenzine.

L'acide triamidobenzoïque s'unit à une molécule d'acide sulfurique. Le sulfate ainsi obtenu forme de petites aiguilles blanches, anhydres, très peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et dans l'éther.

On connaît un second acide triamidobenzoïque; il a été préparé par M. H. Salkowsky, par réduction de l'acide chrysanique (acide dinitro-paramidobenzoïque). Il diffère de celui obtenu par l'auteur par la position des groupes AzH^2 . Il doit en effet être formulé $C^6H^2(CO^2H)_{(1)}(AzH^2)_{(3)}(AzH^2)_{(4)}(AzH^2)_{(5)}$. G. DE B.

Sur les caractères de l'acide paradichlorazobenzolmonosulfonique; par M. A. CALM (1).

L'auteur étudie quelques sels et le chlorure de l'acide qu'il a déjà décrit précédemment (t. 25, p. 686).

Le sel de potassium, $C^6H^4Cl.Az = Az.C^6H^3Cl.SO^3K$, est un précipité orangé qui cristallise dans l'eau chaude en lamelles orangées, solubles dans l'alcool. Le sel d'ammonium se présente à l'état de lamelles jaune rougeâtre. Le sel d'argent a une couleur orangé clair. Le sel de baryum est jaune, ainsi que le sel de calcium, qui cristallise en lamelles. Le sel de plomb cristallise en lamelles orangées.

Le chlorure, obtenu en traitant au bain-marie le sel de sodium par un excès de chlorure de phosphore, cristallise dans l'éther en longues aiguilles orangées, fusibles à 161° . A. FB.

Contribution à l'étude de l'isobutylphénol et de l'iso-amyl-phénol; par M. A. LIEBMAN (2).

Lorsqu'on chauffe au bain-marie de l'isobutylphénol dissous dans le double de son poids d'acide sulfurique à $66^\circ B.$, il se dégage de l'isobutylène, puis du gaz sulfureux: en versant à ce moment dans l'eau froide et en neutralisant par le carbonate de baryum, on obtient, par concentration du liquide filtré, des cristaux ayant pour formule $(C^6H^3.C^4H^9.OH.SO^3)_2Ba + 2H^2O$.

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 15, p. 2538.

(2) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 15, p. 1990.

L'éther isobutylphényléthylique bout à 241-242° (corr.). Il dissout à froid dans l'acide nitrique d'une densité de 1,456 fournissant un dérivé nitré, liquide huileux qui bout vers 300° qui passe à la distillation avec la vapeur d'eau : par réduction moyen du fer et de l'acide acétique, ou de l'étain et de l'acide chlorhydrique, ce dernier est transformé en un dérivé amidé, qui passe également à la distillation avec la vapeur d'eau.

L'éther éthylique de l'isoamylphénol bout à 259-261° ; il fournit un dérivé nitré bouillant avec décomposition au-dessus de 300° qui se transforme par les réducteurs en dérivé amidé. AD. F.

Sur les composés parabromobenzyls ;
par MM. L. JACKSON et W. LOWERY (1).

Alcool parabromobenzyle, $C^6H^4Br.CH^2OH$. — Ce corps s'obtient en faisant bouillir le bromure de parabromobenzyle avec de l'eau, ou en chauffant l'acétate de parabromo-benzyle avec de l'ammoniaque aqueuse en tubes scellés, à 160°. Il cristallise en longues aiguilles transparentes, douées d'une odeur désagréable, fusibles à 77° ; il est assez soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le sulfure de carbone.

Cyanure de parabromobenzyle, $C^6H^4Br.CH^2CAz$. — Octaèdre du système orthorhombique, fusibles à 47°, solubles dans l'alcool chaud, l'éther, l'acide acétique, la benzine et le sulfure de carbone. Chauffé à l'ébullition avec de la potasse alcoolique, ou en tubes scellés avec de l'acide chlorhydrique à 100°, ce corps fournit l'acide parabromoalphaltolique, $C^6H^4Br.CH^2CO^2H$, qui cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 114°, se sublimant à une température plus élevée ; l'acide chromique le transforme en acide parabromobenzoïque. L'auteur a étudié les différents sels de cet acide parabromoalphaltolique.

Sulfocyanate de parabromobenzyle, $C^6H^4Br.CH^2.SCAz$. — Longues aiguilles fusibles à 25°, solubles dans l'alcool, obtenues en traitant à chaud le bromure par une solution alcoolique de sulfocyanate de potassium.

Parabromobenzylamines. — On obtient les bromures des trois amines primaire, secondaire et tertiaire en traitant à froid le bromure de parabromobenzyle par l'ammoniaque alcoolique. Le

(1) *American chemical journal*, t. 3, p. 246.

bromure de l'amine primaire est soluble dans l'eau; les deux autres amines sont séparables par cristallisation dans l'alcool.

L'amine primaire est une huile distillable dans un courant de vapeur d'eau, soluble dans l'éther, se transformant rapidement à l'air en carbonate.

L'amine secondaire ($C^6H^4.Br.CH^3$) ^{2} AzH, est solide, fusible à 50°, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'amine tertiaire ($C^6H^4.Br.CH^3$) ^{3} Az, fond à 92° lorsqu'elle se dépose de sa solution dans la ligroïne, et à 76-78°, lorsqu'elle a cristallisé dans l'éther.

L'auteur a préparé les chlorures et les chloroplatinates correspondant à ces amines.

A. F.B.

Action du chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde benzoïque en présence de poudre de zinc; par M. C. PAAL (1).

L'aldéhyde benzoïque en solution étherée est additionnée de poudre de zinc, puis de son poids de chlorure d'acétyle : la réaction est violente, et on doit la modérer en refroidissant. On lave le produit à l'eau, puis on évapore lentement l'éther : on fait cristalliser le résidu dans l'alcool dilué bouillant, puis on le lave à la soude et on le fait recristalliser une dernière fois dans un mélange d'alcool et d'éther. On obtient ainsi des aiguilles blanches, fusibles à 125-128°, solubles dans les dissolvants ordinaires, et ayant pour formule $C^9H^8O^2$. Ce corps fournit, par l'action de la poudre de zinc et des acides chlorhydrique ou acétique, des produits huileux difficiles à purifier. Traité par l'acide iodhydrique et le phosphore, il donne du *dibenzyle*; distillé sur de la poudre de zinc, il donne du *stilbène*.

Le chlorure d'acétyle réagit sur l'aldéhyde ordinaire en fournissant un produit huileux, de formule $C^4H^6O^2$. Le chlorure de valéryle donne des corps analogues au contact des aldéhydes acétique ou benzoïque.

AD. F.

Sur l'aldéhyde orthoamidobenzoïque; par M. P. FRIEDLENDER (2).

L'aldéhyde orthonitrobenzoïque, chauffée avec du sulfate ferreux ammoniacal, donne lieu à une réduction énergique, et il se produit de l'antranile. Si l'on emploie un excès de sulfate ferreux, le liquide coloré en jaune contient presque uniquement de l'al-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1818.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2572.

déhyde orthoamido-benzoïque qu'on isole par distillation dans un courant de vapeur d'eau. On obtient ainsi un corps de la formule C^7H^7AzO , qui cristallise dans l'eau en lamelles brillantes, fusibles à 39-40°, distillables avec décomposition partielle, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, etc., peu solubles dans l'eau, presque insolubles dans la ligroïne, donnant avec le chlorure mercurique une combinaison cristallisée.

Ce corps réduit à froid le nitrate d'argent ammoniacal et se combine avec le bisulfite de sodium.

Le nitrite de sodium en solution acétique transforme le groupe amidogène en oxhydryle avec formation d'*aldéhyde salicylique*.

L'anhydride acétique transforme à chaud l'aldéhyde orthoamidobenzoïque en *aldéhyde acétylorthoamidobenzoïque*, soluble dans presque tous les dissolvants, et cristallisant dans l'eau chaude en longues aiguilles blanches, fusibles à 70-71°. L'action prolongée de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium sur l'aldéhyde orthoamidobenzoïque fournit du *carbostyrile*.

Les sels de l'aldéhyde orthoamidobenzoïque n'ont pu être obtenus, parce que les acides produisent instantanément une condensation avec formation de résine.

Une réaction caractéristique de cette aldéhyde est, d'après l'auteur, la suivante : l'aldéhyde orthoamidobenzoïque en solution aqueuse étendue est chauffée à 40-50° avec de l'aldéhyde éthylique et une goutte de lessive de soude. On acidifie par l'acide sulfurique étendu, on chasse l'excès d'aldéhyde éthylique et on sursature par la soude ; il se produit un trouble et il se développe une forte odeur de *quinoléine*. L'auteur pense qu'il s'est formé de l'aldéhyde orthoamidocinnamique qui, par séparation d'eau, a fourni de la quinoléine ; il donne les équations qui expriment ces réactions.

A. FB.

Sur une nouvelle nitranthraquinone et sur l'amidanthraquinone.

Préparation de l'érythranthraquinone ; par M. H. ROEMER (1).

ORTHONITRANTHRAQUINONE. — Lorsqu'on ajoute à une solution d'antraquinone (10^{gr.}) dans l'acide sulfurique concentré une quantité calculée d'acide azotique, ou un léger excès (4^{gr.}, 5), on obtient une nitranthraquinone différente de celle décrite par MM. Böttger et Petersen, et qui ne correspond pas non plus à l'amidanthraquinone de M. de Perger (c'est le produit qui a

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1786 à 1794.

fourni à l'auteur, par réduction, l'anthracylamine, t. 37, p. 472). Dans cette opération, le mélange s'échauffe un peu et abandonne bientôt de petits cristaux durs et brillants, dont le dépôt est achevé après 1 ou 2 jours. En versant alors le mélange dans l'eau, on obtient un précipité blanc formé de trois produits inégalement solubles dans l'alcool. Le produit intermédiaire, comme solubilité, est remarquable par la beauté des cristaux qu'il fournit. Le produit brut, lavé à l'eau, est traité à l'éther, qui ne laisse que les cristaux déposés de la solution sulfurique; ils sont presque insolubles dans l'alcool. La solution étherée est distillée jusqu'à ce qu'il se sépare des cristaux; les eaux-mères, filtrées après refroidissement, renferment le produit le plus soluble dans l'alcool, et généralement le plus abondant. Les cristaux déposés dans l'éther sont le corps dont la solubilité est intermédiaire; ils fondent à 220°. La séparation des produits peut aussi s'effectuer par dissolutions, fractionnées dans l'alcool.

Les cristaux fusibles à 220° constituent une *nitranthraquinone* $C^{14}H^7(AzO^2)O^2$; elle est sublimable en lamelles dentelées jaunes. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique et cristallise en aiguilles prismatiques très brillantes. L'acide sulfurique la dissout avec une coloration orangée à chaud; l'eau donne dans la solution un précipité violet soluble dans l'alcool.

L'amidanthraquinone fournie par ce dérivé nitré présente avec celle de MM. Boettger et Petersen des différences encore plus saillantes que celles que l'on remarque entre les dérivés nitrés. On l'obtient aisément par l'action du sulfure ammonique ou du stannite de potassium sur la nitranthraquinone. Ce dérivé amidé se présente en aiguilles rouges, fusibles à 241°. Il se sublime en aiguilles d'un rouge foncé. Il est à peu près insoluble dans l'eau, soluble avec une couleur orangée dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique. Le *chlorhydrate* cristallise de sa solution saturée en aiguilles presque incolores, décomposables par l'eau, qui remet la base rouge en liberté.

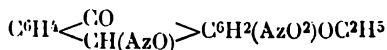
La base de MM. Boettger et Petersen fond à 256°, est beaucoup moins soluble dans l'alcool et à peine soluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Quant à l'amidanthraquinone de M. de Perger, elle ne fond qu'à 302° et son dérivé acétylé à 263°. Son chlorhydrate cristallise par le refroidissement en petites aiguilles presque blanches.

Le dérivé acétylé de la nouvelle amidanthraquinone fond à 202° ; il cristallise dans l'alcool en aiguilles rouge orangé. Il est insoluble à froid dans HCl concentré, qui le dédouble à l'ébullition.

L'amidanthraquinone de M. de Perger est un dérivé *méta* d'après l'oxyanthraquinone qu'elle fournit (celle de Bœttger et Petersen fournissent la même oxyanthraquinone). La nouvelle amidanthraquinone doit donc être le dérivé *ortho*, ce qui se trouve confirmé par sa conversion en *érythroxyanthraquinone*. Pour cela, on dissout l'amidanthraquinone dans l'acide acétique cristallisable, additionné d'un peu d'acide sulfurique, et on traite la solution par le nitrite de potassium jusqu'à coloration jaune ; on précipite alors par l'eau et on purifie le produit en formant le sel barytique qui est soluble dans l'eau bouillante avec une couleur pourpre et qui s'en sépare presque entièrement par le refroidissement. L'érythranthraquinone cristallise dans l'alcool en cristaux plumeux d'un jaune orangé, fusibles à 191°. ED. W.

**Dérivés de l'anthrol éthylique ; par MM. C. LIEBERMANN
et A. HAGEN (1)**

Les auteurs ont fait connaître (t. 38, p. 521), en faisant quelques réserves, les dérivés dinitrés de l'éthylanthrol et du méthylanthrol. Ces produits perdent une partie de leur azote lorsqu'on les réduit par l'étain et HCl en présence de l'acide acétique, ou qu'on les oxyde par l'acide chromique. Dans le premier cas, on obtient une base qui n'a pas pu être analysée par défaut de pureté, mais qui doit être l'éthylamidanthrol ; le reste de l'azote se retrouve dans eaux-mères sous forme de sel ammoniacal. Les deux groupes nitrés ne se comportent donc pas de même et les dérivés en question constituent des *nitrosanthrones mononitrées*



comme le montre la suite de ce travail.



— Elle se forme en quantité théorique lorsque l'on oxyde la nitrosanthrone correspondante, en solution acétique, par l'acide chromique. Elle cristallise dans l'acide acétique en petites aiguil-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15 p. 1794 à 1800.

les incolores, fusibles à 243°. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Elle se dissout dans l'acide sulfurique; la solution jaune devient brune vers 180° et donne alors avec l'eau un précipité rouge que les alcalis dissolvent avec une couleur violette.

Amidoxyéthylanthraquinone. — Lorsqu'on fait bouillir le composé ci-dessus avec de l'acide acétique et de l'étain, il se produit une coloration rouge : c'est une première phase de la réduction, qui donne le dérivé amidé. Si l'on n'arrête pas la réaction, en refroidissant, la solution se décolore de nouveau en donnant une combinaison jaune, qui n'a pas été encore étudiée. Le dérivé amidé cristallise dans l'acide acétique bouillant ou dans l'alcool en lamelles rouges, qui fondent à 183°.

Les deux dérivés précédents présentent une grande résistance à la saponification. Dans le dérivé nitré surtout, la stabilité du groupe oxéthyle paraît liée à la présence de AzO^2 . La même chose a lieu pour la dinitroxéthylanthraquinone, qui, sous l'influence de la soude, perd un des groupes AzO^2 en même temps que l'éthyle (Simon, t. 33, p. 22). Cette circonstance a conduit les auteurs à étudier la saponification de l'oxyanthraquinone éthylique.

Oxéthylanthraquinone $\text{C}^{14}\text{H}^7(\text{O}^2)\text{OC}^2\text{H}^5$. — Cet éther se produit par l'oxydation de l'éthylanthrol $\text{C}^{14}\text{H}^9(\text{OC}^2\text{H}^5)$ en solution acétique par l'acide chromique (en excès). On le purifie par cristallisation dans l'alcool. Il fond à 135°, c'est-à-dire beaucoup plus bas que l'oxyanthraquinone (302°). Cette circonstance s'observe pour les dérivés éthylés des autres oxyanthraquinones.

L'oxéthylanthraquinone, qu'on obtient aussi en chauffant l'oxanthraquinone avec l'iode d'éthyle et la soude, n'est pas attaquée par les alcalis ou la potasse alcoolique. Seule la potasse en fusion la transforme peu à peu en alizarine. L'éther de l'acide anthraflavique résiste également à la saponification. Cette saponification peut néanmoins être effectuée par l'acide sulfurique concentré, vers 200°; après le refroidissement, l'eau précipite l'oxyanthraquinone de la solution.

L'amidoxyéthylanthraquinone est également saponifiée par l'acide sulfurique; le produit obtenu présente les caractères de l'alizarinamide (amidoxyanthraquinone), dont l'identité a été établie. La constitution de ce corps étant connue, on peut en conclure celle du dérivé éthylé, amidé ou nitré, qui est par consé-

quent : $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CO \\ < \\ CO \end{smallmatrix} > C^6H^2(AzO^2)_6(OC^2H^5)_2$. Dans le dérivé nitrosité, un des groupes CO est remplacé par CH.AzO.

ED. W.

Action de l'acide sulfurique sur la dinitranthraquinone;
par MM. C. LIEBERMANN et A. HAGEN (1)

La dinitranthraquinone, traitée à 200° par l'acide sulfurique concentré, fournit une matière colorante déjà signalée par M. Liebermann, mais non étudiée (t. 15, p. 318). Pour obtenir cette matière, il faut arrêter la réaction quand il commence à se dégager abondamment du gaz sulfureux, sauf à chauffer de nouveau plus tard. L'eau produit ensuite dans la solution sulfurique un précipité brun que les alcalis dissolvent avec une couleur violette. Pour purifier la substance on la fait bouillir avec de l'eau de baryte qui laisse un résidu. On précipite la solution barytique par un acide et on fait digérer le précipité avec de la baryte froide : une partie se dissout, l'autre reste insoluble. La matière colorante soluble à froid est reprécipitée, puis soumise à la cristallisation dans l'alcool, qui l'abandonne en petites aiguilles à reflets de cantharides. C'est le seul produit que les auteurs aient examiné. Sa composition est représentée par la formule $C^{28}H^{18}Az^2O^7$. Il est un peu soluble dans l'eau bouillante, avec une couleur rouge, et dans l'acide sulfurique très étendu avec un ton plus jaune; par le refroidissement, il se dépose en flocons rouges. Il se dissout dans SO^4H^2 avec une couleur brune, l'eau le précipite en flocons pourpres. Il est soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique avec une couleur rouge, un peu moins soluble dans l'éther; encore moins dans la benzine; presque insoluble dans la ligroïne. Il teint la soie en rouge, mais colore à peine les mordants. Ces propriétés, ainsi que les dédoublements qu'éprouve cette matière colorante, rappellent celles de l'alizarinamide.

Chauffée avec HCl à 250°, elle est décomposée en abandonnant de l'ammoniaque. La solution chlorhydrique abandonne une partie du produit de dédoublement sous forme d'aiguilles. Ce corps n'est pas azoté et teint les mordants à la manière de l'alizarine ou de la purpurine.

L'acide azoteux décompose la matière colorante primitive en

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1901.

produisant deux substances, l'une soluble, l'autre insoluble dans la baryte. La partie insoluble possède tous les caractères et la composition de l'*érythroxyanthraquinone* $C^{14}H^8O^3$ (longues aiguilles jaunes, fusibles à 191-193°, sublimables en cristaux plumeux jaunes, etc.); l'identité a été complétée par l'examen du dérivé acétylé. L'autre produit, soluble dans la baryte, est sublimable en petites aiguilles brunes et cristallise dans l'alcool en aiguilles d'un jaune d'or mat, fusibles à 263°; il a pour composition $C^{14}H^8O^2(OH)^2$ et est sans doute identique avec la *purpuroxanthine*.

En résumé, la matière colorante $C^{28}H^{18}Az^2O^7$ paraît être un mélange des amides de ces deux oxyanthraquinones :



Dans l'action de SO^4H^2 sur la dinitranthraquinone, il y a d'abord oxydation, car il y a production de SO^2 ; les groupes AzO^2 prennent sans doute part à cette oxydation. En même temps l'acide sulfureux naissant transforme les groupes AzO^2 ou AzH^2 . Aussi la réaction peut-elle déjà être établie à 180° si l'on dirige à travers la masse un courant de SO^2 ou si l'on y introduit des fragments de zinc. Enfin l'action de l'acide sulfurique à une température élevée a pour effet d'éliminer en partie les groupes AzH^2 pour les remplacer par OH.

ED. W.

Sur le dioxyanthracène dérivé de l'acide α -anthraquinone-sulfonique; par M. G. SCHÜLER (1)

L' α -anthraquinone-disulfonate de sodium commercial en pâte (500^{gr}) a été chauffé au bain-marie avec de l'ammoniaque à 10 % (1200^{gr}) et de la poudre de zinc (320^{gr}) jusqu'à ce que le mélange, d'abord rouge, soit devenu jaune. On chasse alors l'ammoniaque par ébullition et l'on filtre. Par le refroidissement, l'anthracène-monosulfonate de sodium (provenant d'un mélange d'anthraquinone-sulfonate) cristallise presque en totalité. L'anthracène-disulfonate de sodium (que l'auteur désigne par le nom de *flavanthracène-disulfonate*) reste dissous et peut facilement être purifié par cristallisation. Ce sel, $C^{14}H^8(SO^3Na)^2$, forme de petits cristaux grenus, d'un jaune-gris, facilement solubles dans l'eau; les solutions étendues possèdent une fluorescence bleu-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1907.

violet intense. Le sel de baryum, $C^{14}H^8(SO_3)^2Ba$, est un précipité cristallin blanc.

Anthrolsulfonate de sodium, $C^{14}H^8(OH)SO_3Na$. — On l'obtient en fondant le sel précédent avec 3 ou 4 fois son poids de potasse, jusqu'à ce que le mélange pâteux soit devenu liquide. On reprend la masse refroidie par HCl, on lave le précipité avec un peu d'eau froide, puis on le traite par l'alcool, qui dissout le dioxyanthracène (flavol) formé en même temps et laisse l'anthrolsulfonate de sodium sous la forme d'une poudre jaune peu soluble dans l'eau froide et cristallisable dans l'eau bouillante. Sa solution possède une fluorescence jaune-vert lorsqu'elle est neutre, bleuâtre quand elle est acide. La solution de ce sel précipite les sels de baryum, magnésium, calcium, thallium, plomb, cuivre et fer.

Flavol. — Ce dioxyanthracène, $C^{14}H^8(OH)^2$, se produit lorsqu'on fond l'anthracène-disulfonate de sodium avec la potasse à une température élevée. Le flavol, précipité par HCl, est repris par l'alcool. C'est une poudre cristalline jaune, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, avec une forte fluorescence bleue. Les alcalis le dissolvent avec une couleur jaune et une fluorescence verte. Le flavol fond de 260 à 270°. Son dérivé acétylé $C^{14}H^8(OC^2H^3O)^2$ cristallise en lamelles brillantes, fusibles à 254-255°. Le dérivé diéthylique $C^{14}H^8(OC^2H^5)^2$ se forme lorsqu'on fait bouillir le flavol avec de l'alcool et de l'acide chlorhydrique. Il est insoluble dans les alcalis et cristallise dans l'acide acétique en lamelles blanches, qui fondent à 229°. Il est peu soluble dans l'alcool.

ED. W.

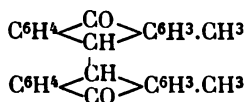
Sur la méthylantraquinone et sur quelques-uns de ses dérivés ;
par M. E. BERNSTEIN (1)

La fabrication industrielle de l'antraquinone fournit des quantités considérables d'un produit qu'on envisage comme la méthylantraquinone $C^{15}H^{10}O^2$. L'auteur confirme la nature de ce produit qui, purifié par une série de cristallisations dans l'alcool, fond à 175-176° et se présente en fines aiguilles feutrées, d'un jaune d'or clair. Traité par la poudre de zinc et l'ammoniaque, il fournit une masse résineuse, formée principalement de méthylhydranthranol et d'où le xylène bouillant extrait du méthylan-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1820.

thracène $C^{15}H^{12}$, fusible à 203° , qui résulte sans doute d'une déshydratation du méthylhydranthranol. L'oxydation convertit ce carbure en un mélange d'antraquinone, d'acide anthraquinone-carbonique et de méthylantraquinone. Le brome transforme le méthylantracène, en solution sulfocarbonique, en un dérivé *dibromé* cristallisable dans la benzine en petites aiguilles d'un jaune d'or, qui fondent à 148° . Ce dérivé dibromé paraît différent du méthyldibromanthracène décrit par M. Fischer et par MM. Liebermann et Seidler.

Le xylène d'où s'est déposé le méthylantracène, provenant de la réduction de la quinone, renferme un autre corps cristallisable dans l'alcool et dans la benzine; la solution benzénique, additionnée de ligroïne, fournit ce produit en fines aiguilles blanches, fusibles à $217-218^{\circ}$. Leur analyse conduit plutôt à la formule :



qu'à celle d'un méthylanthranol. Ce produit est, du reste, insoluble dans les alcalis et beaucoup plus stable que l'antranol.

ED. W.

Recherches sur la conicine; par M. C. SCHOTTEN (1).

L'auteur a obtenu par l'oxydation de la conicine un acide qui en diffère par CH^2 en moins et O^2 en plus. Au lieu d'oxyder la conicine elle-même, l'auteur a employé son uréthane, qu'il a traité par l'acide azotique.

Conyluréthane $C^8H^{16}Az.CO^2C^2H^5$. — On l'obtient en traitant la conicine bien refroidie par l'éther chloroxycarbonique ($1/2$ molécule). On chauffe légèrement pour terminer, puis on précipite par l'eau; l'uréthane se sépare sous forme huileuse, mais la moitié de la conicine reste dissoute à l'état de chlorhydrate. La conyluréthane est un liquide limpide, distillant à 245° , plus léger que l'eau, insoluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique. Elle possède une odeur éthérée agréable. Pour la dessécher, il faut employer la potasse et non le chlorure de calcium qui y est soluble à chaud. C'est un corps très stable. La potasse, l'acide chlorhydrique, la conicine, l'aniline n'exercent aucune action à

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1947.

l'ébullition ; il en est de même de l'ammoniaque aqueuse à 200°. Chauffée sous pression avec HCl concentré, elle se dédouble en conicine, CO² et chlorure de méthyle. Distillée avec P²O⁵, elle fournit un carbure dont l'identité avec le conylène n'a pu être établie avec certitude.

Acide C⁷H¹⁴O²Az.CO²C²H⁵. — Lorsqu'on dissout à froid la conyluréthane dans l'acide azotique fumant et qu'on précipite après un certain temps la solution par l'eau, on obtient un liquide dense, incolore, à caractère acide. La solution de son sel ammoniacal donne des précipités avec les solutions métalliques ; aucun de ses sels n'a pu être obtenu cristallisé.

Acide C⁷H¹³AzO². — Il résulte du dédoublement de l'acide précédent par HCl concentré en tubes scellés, à 100°. Il reste dissous dans l'acide, formant un chlorhydrate qui se dépose par l'évaporation en prismes volumineux ayant pour composition C⁷H¹³AzO². HCl. Ce sel est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa solution au dixième dévie le plan de polarisation de — 1,2°. Ce dérivé de la conicine ne possède plus de propriétés toxiques.

Le chloroplatinate cristallise en longues aiguilles ; il est très soluble.

L'auteur ne décrit pas l'acide libre C⁷H¹³AzO² ; l'éther ne l'enlève pas à la solution du chlorhydrate rendue alcaline par la potasse. L'étude de ce dérivé ne permet pas encore de poser des conclusions relativement à la constitution de la conicine. Sa distillation avec la chaux fournit, outre des hydrocarbures, une base qui distille vers 270°, soluble dans l'eau, douée de l'odeur de la nicotine, mais que l'auteur n'a pas encore étudiée. ED. W.

**Sur la morphine ; par MM. E. von GERICHTEN
et Hugo SCHÖTTER (1).**

L'insolubilité des produits C¹⁵H⁹BrO² et C¹⁵H¹⁰O² dans les alcalis (t. 38, p. 647) permet de supposer que ces corps renferment encore le groupe OCH³ ; malheureusement l'action de HCl les résinifie sans séparer de chlorure de méthyle. Mais l'existence de ce groupe est indirectement démontrée par ce fait qu'on obtient l'homologue C¹⁶H¹²O² en partant de l'homologue supérieur de la codéine, la codéthylène de M. Grimaux (morphine

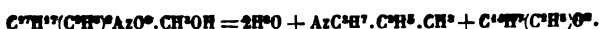
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2179.

mono-éthylque), qu'on transforme d'abord en base quaternaire. Ce produit $C^{14}H^{12}O^2$ donne très nettement du phénanthrène, comme $C^{14}H^{10}O^2$ et l'acide iodhydrique en sépare de l'iodure d'éthyle.

La morphine devrait conduire du moins au corps $C^{14}H^{10}O$, qui représente le phénanthrène dont H^2 sont remplacés par un atome d'oxygène.

Produit de dédoublement de la codéthylène. — On obtient facilement l'iodéthylate de codéthylène en chauffant 1 molécule de morphine avec 2 molécules d'iodure d'éthyle et 1 molécule de $NaHO$ en présence d'alcool. Après une ébullition prolongée, le produit se dépose par l'addition d'eau en aiguilles nacrées. L'éthocodéthylène, la base tertiaire de cet iodure, qu'on obtient en traitant l'iodure par l'oxyde d'argent, est une huile brune qui s'unit énergiquement à l'iodure de méthyle pour donner l'iodure quaternaire $C^{17}H^{17}(C^2H^5)^2AzO^3.CH^3I$. Cet iodure cristallise dans l'alcool en aiguilles étoilées ou en prismes. La base ammoniée correspondante se décompose lentement au bain-marie en laissant le produit $C^{16}H^{12}O^2$ impur. Pour le purifier, on le dissout dans l'éther et on évapore la solution éthérée après l'avoir agitée avec de l'acide sulfurique étendu. Le résidu oléagineux brun clair se prend rapidement en mamelons cristallins durs. La cristallisation dans l'alcool, après traitement par le noir animal, donne finalement le produit pur en longues aiguilles incolores, très brillantes.

Le produit $C^{16}H^{12}O^2$ est insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis étendus, soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Il fond à 50° et distille sans décomposition notable. Fondu, il est un peu fluorescent. Sa formation s'explique par l'équation :



Chauffé avec de l'acide iodhydrique concentré à 120° , il donne de l'iodure d'éthyle et un produit résineux soluble dans les alcalis et précipitable par les acides, cristallisable enfin en aiguilles blanches dans la ligroïne additionnée d'éther. Le même produit, qui n'a pu être étudié faute de matière suffisante, prend naissance par l'action de HCl à 200° sur le corps $C^{16}H^{12}O^2$; il y a en même temps production de chlorure d'éthyle.

L'acide sulfurique concentré dissout le corps $C^{16}H^{12}O^2$ avec une couleur jaune et une forte fluorescence verte; l'eau le repré-

cipite. Si l'on chauffe la solution, la fluorescence vire au bleu et l'eau ne précipite plus rien. L'acide azotique le transforme en un corps nitré que l'eau précipite en flocons jaunes et qui cristallise dans l'éther. L'acide chromique fournit un produit d'oxydation qui n'a pu être purifié. Enfin, la distillation de $C^{16}H^{12}O^2$ avec de la poudre de zinc fournit du phénanthrène en abondance. ED. W.

Sur la cinchonine ; par MM. H. WEIDEL et K. HAZURA (1)

Les auteurs ont oxydé la cinchonine par l'acide chromique, d'après le procédé de Skraup ; ils ont ainsi obtenu de l'acide cinchonique et un sirop brun, incristallisable, soluble dans l'alcool : c'est ce dernier produit qui a été l'objet de leur étude.

Le liquide sirupeux est d'abord traité par le sulfate de cuivre, pour éliminer les dernières traces d'acide cinchonique ; on enlève ensuite l'excès de cuivre par l'hydrogène sulfuré, et l'acide sulfurique par le carbonate de plomb, et l'on obtient finalement, par évaporation dans une atmosphère d'hydrogène, un liquide sirupeux, amer, acide, transparent, exempt de cendres et d'acide cinchonique, qui se prend dans le vide en une masse gommeuse, déliquescente et incristallisable. Ce corps ne précipite pas par les solutions métalliques ; il décompose les carbonates à l'ébullition en donnant des sels incristallisables. Sa composition n'a pas été établie.

Traité à l'ébullition par un excès d'acide nitrique, le corps précédent fournit une masse poisseuse d'un jaune clair, qui, additionnée d'une grande quantité d'eau, laisse déposer des cristaux. Purifiés par dissolution dans l'ammoniaque et précipitation par l'acide acétique, ces cristaux ont pour formule $C^9H^5Az(OH)(AzO^2)$: ils constituent une *nitro-oxyquinoleine*. Ce corps se présente en lamelles microscopiques, sublimables sans décomposition, et fusibles au delà de 300° , à peu près insolubles dans l'eau, même à l'ébullition, très peu solubles dans l'éther, la benzine, le xylène, très solubles dans les acides minéraux et dans l'acide acétique, dans la potasse et dans l'ammoniaque.

Le *chloroplatinate* $(C^9H^5Az^2O^3.HCl)^2PtCl^4$ est un précipité cristallin, qui cristallise dans un grand excès d'acide chlorhydrique concentré en grandes aiguilles clinorhombiques d'un rouge-jaune.

Lorsqu'on soumet le corps sirupeux résultant de l'oxydation

(1) *Monatshfte für Chemie*, t. 3, p. 770.

de la cinchonine à la distillation sèche avec 8 fois son poids de poudre de zinc, il fournit un liquide jaune-brun, qui, après purification par un traitement ménagé à l'acide chromique, a pu être séparé en trois fractions. La première et la moins abondante bout à 100-120° : elle est formée de *pyridine* C^5H^5Az . La seconde, bouillant à 165°,9 (corr.) sous la pression de 750^{mm},4, a pour composition C^7H^9Az : elle donne par oxydation au moyen du permanganate de potassium de l'acide nicotianique $C^6H^5AzO^2$; d'après cela, et d'après l'étude cristallographique de son chloroplatinate et de son chlorauraté, les auteurs l'envisagent comme formée de β *lutidine* (β -éthyl-pyridine). Enfin, la troisième fraction, passant à 232-248°, est en majeure partie formée de *quinoléine* C^9H^7Az .

AD. F.

CHIMIE ANALYTIQUE.

dosage et séparation de l'antimoine et de l'étain ; par M. A. WELLER (1).

Les combinaisons antimoniques, en solution chlorhydrique, décomposent l'iodure de potassium en donnant de l'iode libre (I^2 pour $SbCl^5$) et du trichlorure d'antimoine. Un titrage iodométrique permet donc de doser l'antimoine lorsque celui-ci est amené à son maximum d'oxydation ou de chloruration, pourvu que la solution antimonique ne renferme pas d'autres produits susceptibles d'agir sur l'iodure de potassium. Cette méthode permet de doser l'acide antimonique à côté de l'oxyde d'antimoine, ainsi qu'à côté d'autres métaux, notamment de l'étain, car les combinaisons stanniques acides sont sans action sur l'iodure potassique.

ED. W.

Détermination du chrome dans le fer chromé ; par MM. H.-N. MORSE et W.-C. DAY (2).

5 décigrammes de fer chromé, finement pulvérisé, sont projetés dans un creuset de fer forgé contenant environ 10 grammes de potasse en fusion, et chauffés pendant 2 ou 3 heures; puis on chauffe pendant le même temps au rouge sombre. On dissout la masse

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 213, p. 364.

(2) *American chemical journal*, t. 3, p. 163.

dans l'eau chaude, et on chauffe la solution pour en précipiter le fer, dans la solution qui contient des manganates et des chromates, on dose le chrome par les méthodes connues. A. FB.

**Sur les réductions des combinaisons molybdiques ;
par M. O. von de PFORDTEN (1)**

On n'est pas d'accord sur la nature du produit de réduction de l'acide molybdique par voie humide, et par suite la méthode de dosage fondée sur la réoxydation de ce produit par le permanganate est incertaine. L'auteur a entrepris des expériences à ce sujet, en partant du molybdate d'ammonium



dont il a vérifié la composition par divers procédés, notamment en le réduisant par l'hydrogène. Ce sel a laissé ainsi 54,38 % de métal, au lieu de 54,36.

La réduction par le zinc s'observe le mieux sur la solution sulfurique. D'incolore, celle-ci devient successivement jaune, verte, rouge, vert foncé et finalement rouge-brun ; mais ce dernier changement ne s'observe que lorsqu'on opère sur une petite quantité de matière. Avec de grandes quantités, la réduction reste toujours incomplète. La même chose a lieu avec la solution chlorhydrique ; dans ce cas, les changements sont les mêmes, mais seulement plus rapides. La coloration finale, quand elle est atteinte, est jaune avec une pointe de rouge. Le titrage de la solution, complètement réduite, par le permanganate, y indique dans les deux cas la présence de Mo^5O^3 . La solution verte exige toujours un peu moins de permanganate que celle qui serait nécessaire pour le sesquioxyde de molybdène. Dans les deux cas la présence primitive d'un oxyde inférieur est possible, en admettant qu'il ait repris de l'oxygène de l'air. En effet, si l'on verse la solution dans un excès de permanganate titré, dont on achève ensuite la décoloration par un sel ferreux, on trouve que la solution brune renferme l'oxyde Mo^5O^7 , soit $2\text{Mo}^5\text{O}^3.\text{MoO}$.

Pour le dosage du molybdène, on opère la réduction en solution chlorhydrique par le zinc jusqu'à coloration jaune finale, on verse alors la solution dans une capsule et on titre au contact de l'air, qui ramène le sous-oxyde à l'état de sesquioxyde. Il faut

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 25, p. 1925.

faire intervenir le sulfate manganoux qui, comme l'a montré M. Zimmermann dans d'autres cas, écarte la cause perturbatrice produite par l'action de HCl sur le permanganate. Ed. W.

Méthode de dosage de l'acide phosphorique ;

par M. O. von de PFORDTEN (1).

L'auteur utilise la méthode précédente pour doser l'acide phosphorique, qu'on précipite sous la forme de phosphomolybdate d'ammonium. Le précipité est lavé avec une solution concentrée de sulfate d'ammoniaque, puis dissous dans un volume déterminé d'ammoniaque. On prélève une portion de cette solution ne devant pas renfermer plus de 0^{re},3 d'acide molybdique ; on réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique et on titre comme pour le molybdène. Le phosphomolybdate renferme 1 molécule P²O⁵ pour 24 molécules MoO³ : le calcul est donc facile. L'auteur opérerait avec une solution de permanganate fournissant 0^{re},0007585 d'oxygène : cette quantité correspond à 0,004551 MoO³ et à 0,000187 d'anhydride phosphorique. La méthode est rigoureuse, ainsi que le montrent les exemples cités par l'auteur. Ed. W.

Dosage de la dextrose, de la maltose et de la dextrine dans le sucre de fécule, par M. H. W. WILEY (2).

1° On dissout 10 grammes de matière dans de l'eau et on amène le volume total à 1 litre. On fait un titrage de cette solution au moyen de la liqueur de Fehling. Dans ces conditions, la dextrose et la maltose seules réduisent. Le pouvoir réducteur de la première de ces substances est au pouvoir réducteur de la maltose comme 100 est à 62.

2° 10 grammes de matière dissous dans l'eau sont amenés au volume de 100 centimètres cubes. Cette solution est examinée au polarimètre sous une épaisseur de 20 centimètres. Si le sucre était solide et non en sirop, il faut avoir soin de chauffer pendant quelque temps la solution avant de faire l'observation polarimétrique, puis le laisser refroidir. Le pouvoir rotatoire obtenu est la somme des déviations de la dextrose (52), de la maltose (139) et de la dextrine (193).

3° On traite 10 centimètres cubes de la solution précédente par

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1929.

(2) *Chemical News*, t. 46, p. 175.

un excès de cyanure de mercure (solution renfermant par litre HgCy^2 , 120^{gr} ; NaHO , 120^{gr}) ; 20 centimètres cubes de la solution de cyanure suffisent quand l'échantillon renferme moins de 65 % de matières réductrices : s'il y a plus de 65 % de ces matières, il faut employer 25^{cc} de liqueur. On fait bouillir pendant 2 ou 3 minutes ; la liqueur se colore alors en rouge brun. On ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique concentré, qui détruit la coloration ; on laisse refroidir ; on examine au polarimètre dans un tube de 50 centimètres et on multiplie par 2 le résultat obtenu. L'ébullition avec le cyanure de mercure ayant détruit les matières sucrées, il ne reste en solution que la dextrine ; on peut donc, au moyen du pouvoir rotatoire, calculer la proportion de celle-ci. En retranchant le pouvoir rotatoire de la dextrine du pouvoir rotatoire total, il reste celui du mélange de dextrose et de maltose. Comme on connaît, d'autre part, le pouvoir réducteur total de ces deux substances, on peut, par une équation très simple, calculer leurs proportions respectives.

X. R.

Sur une réaction permettant de déceler l'huile de coton dans l'huile d'olive ; par M. Marius ZECCHINI (1).

On mélange dans un tube d'essai 5 centimètres cubes de l'huile à essayer avec 10 centimètres cubes d'acide azotique tout à fait incolore et exempt de produits nitreux ($d = 1,40$) ; on agite fortement pendant $\frac{1}{2}$ minute et, après avoir placé le tube verticalement, on laisse reposer le mélange pendant 5 ou 6 minutes. Au bout de ce temps, l'huile surnage l'acide. Si on a opéré avec de l'huile d'olive pure, celle-ci prend une coloration d'un gris clair avec un léger reflet jaunâtre, tandis que, dans les mêmes circonstances, l'huile de coton devient brun foncé, presque noir et ressemble à une infusion de café.

Lorsqu'on a affaire à de l'huile d'olive mélangée d'huile de coton, on a des nuances de plus en plus foncées (allant du jaune d'or au brun en passant par l'orangé-brun), suivant que l'huile à essayer renferme plus ou moins d'huile de coton. On peut, au moyen de cette méthode, reconnaître la présence de 5 % d'huile de coton dans l'huile d'olive.

G. DE B.

(1) *Gazzetta chimica italiana*, 1882, t. 12, p. 61.

Recherche de l'iodoforme, du naphtol et du chloroforme dans les liquides de l'organisme; par M. S. LUSTGARTEN (1).

Lorsqu'on chauffe à 120° de l'iodoforme avec du phénate de sodium, il se produit une coloration rouge: le produit acidulé par l'acide chlorhydrique et distillé dans un courant de vapeur d'eau abandonne de l'acide salicylique et de l'aldéhyde paroxybenzoïque, tandis qu'il reste comme résidu une résine rougeâtre, soluble dans les alcalis avec une coloration rouge qui disparaît par les acides. Cette réaction colorée peut servir à la recherche de l'iodoforme dans l'urine ou dans le sang. Pour cela, on distille ces liquides (après addition de potasse si l'on opère avec du sang) dans un courant de vapeur d'eau, on épuise le liquide distillé par l'éther, on évapore celui-ci, on reprend le résidu par l'alcool, et on chauffe avec précaution la solution alcoolique avec un peu de phénate de sodium: on voit apparaître la coloration rouge, si les liquides à examiner renfermaient de l'iodoforme.

Lorsqu'on chauffe à 50° une solution potassique d' α ou de β -naphtol avec du chloroforme, il se manifeste une coloration bleu de Prusse. Pour appliquer cette réaction à la recherche du naphtol dans l'urine, on acidule ce liquide par l'acide chlorhydrique, on épuise par l'éther, on évapore la solution éthérée, on reprend le résidu par l'alcool, on décolore par le noir animal, on évapore à sec, et on chauffe le résidu avec de la potasse et du chloroforme.

Cette dernière réaction est également applicable à la recherche du chloroforme: pour cela, on distille l'urine et on chauffe doucement quelques centimètres cubes du liquide distillé avec de la potasse et du naphtol.

AD. F.

REVUE DES BREVETS

Brevets allemands

14016. — *Procédé pour transformer les vinasses de mélasse en masse sèche en conservant leur richesse en azote, par addition d'acide sulfurique et de tourbe.* — E. ERNST, à Beesenlaublingen, 23 mai 1880.

14212. — *Mêmes titre et auteur,* 31 octobre 1880.

(1) *Monatshfte für Chemie*, t. 3, p. 715.

Ces brevets complètent le brevet 10894 du 23 septembre 1879 et l'addition n° 11543.

Les vinasses, concentrées par une solution saline à 40-50° sont additionnées de 15 0/0 de tourbe et 20 0/0 d'acide sulfurique à 66°.

Ce procédé s'applique aussi à tous les liquides résiduaux du traitement des mélasses en sucre.

14285. — *Perfectionnement dans l'épaississement des vinasses ou résidus de mélasses, et leur transformation en substance sèche par l'addition de sang liquide ou séché.* — E. ERNST, à Besenlaublingen, 3 décembre 1880.

Le titre de ce brevet indique suffisamment son contenu.

13614. — *Perfectionnement au procédé breveté sous le n° 12700 pour la déphosphoration du fer dans le procédé Bessemer.* — RHEINISCHE STAHLWERKE à Rührort et HÖRDER BERGWERKS-UND HUTTENVEREIN à Hoerde, 6 janvier 1880.

On ajoute de la phosphorite ou des os broyés au mélange breveté d'argile et de produits hydrocarbonés.

13953. — *Procédé pour récupérer la glycérine des lessives faibles de la fabrication du savon.* — H. FLEMING, à Kalk près Cologne, 9 décembre 1880.

L'auteur emploie la dialyse, et se sert des dialyseurs employés dans la fabrication du sucre ou de tous autres appareils pouvant servir au même but.

13122. — *Procédé de tannage rapide et d'épaississement des peaux.* — JEAN BALLATSCHANO, CONSTANTIN BALLATSCHANO et HEINRICH TRENK, à Berlin, 21 avril 1880.

On peut employer deux bains de tannage, ensemble ou successivement :

1° Une solution de chromate d'alumine, ou d'alun de chrome, dans l'acide pyroligneux, très diluée d'eau ;

2° Une solution non concentrée ou de tartre brut, avec addition d'une petite quantité d'un sel, chlorure d'étain ammoniacal, chlorure de nickel et calcium, ou de sels doubles formés d'une manière analogue avec le fer, le nickel, l'étain, le zinc, le chrome, le cobalt, le manganèse, l'aluminium, le magnésium, et les alcalis ou les terres alcalines.

On peut remplacer le premier bain par de nombreux sels

doubles, azotates, chlorhydrates ou sulfates, de chaux et de métaux, dissous dans l'acide pyroligneux.

Un autre bain de gélatine, d'acide oxalique ou autre acide ne coagulant pas la gélatine, d'acétate d'alumine dissous dans la glycérine et d'eau, sert pour la préparation ou l'achèvement des peaux.

14182. — *Perfectionnement dans le procédé de préparation du verre soluble.* — **FRIED. GEORG SPONNAGEL**, de la maison **VAN BARNLE ET SPONNAGEL**, à Berlin, 10 avril 1880.

La solution aqueuse de verre soluble est mélangée intimement, dans un vase fermé et muni d'un agitateur, avec 10 % d'éther. Ensuite on décante l'éther et l'eau; le silicate est ensuite séché et pressé.

13808. — *Procédé pour l'essai des ciments et mortiers hydrauliques, au point de vue de leur solidité, de leur dureté et de leur force adhésive.* — **W. MICHAELIS**, à Berlin, 5 octobre 1880.

Les prises d'essai du ciment, préparées à la manière habituelle, sont aussitôt introduites dans des espaces clos, à vapeur et laissées pendant 24 heures sous une haute pression, par exemple à 140-180°. Au bout de ce temps, le durcissement est complet, et dès le refroidissement des échantillons, on peut faire leur essai.

14014. — *Procédé pour la préparation d'une matière colorante bleue par les acides sulfoconjugués, qui se forment par l'action du sulfonate d'ammoniaque sur les dérivés nitrosés des monamines tertiaires aromatiques.* — **WILLIAM CONRAD**, à Wurtzbourg, 20 janvier 1880.

On ajoute à une solution bouillante de 10 kilogrammes nitrosodiméthylaniline dans 50 kilogrammes d'alcool, une solution aqueuse de sulfite d'ammoniaque de densité 1,24; quand la réaction est complète, on distille l'alcool et on ajoute 80 kilogrammes d'acide chlorhydrique, puis de l'eau, enfin 6 kilogrammes de sulfure de sodium, jusqu'à ce que l'hydrogène sulfuré soit en excès; on développe alors la couleur bleue en ajoutant 26 kilogrammes de perchlorure de fer dissous dans 200 litres d'eau; puis on précipite la couleur à l'état de sel de zinc.

13531. — *Préparation de savons ammoniacaux.* — **AUGUST SEIBELS**, à Berlin, 1^{er} avril 1880.

Les acides gras, principalement ceux qui proviennent de l'huile de coco, sont traités à froid par l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque.

14428. — *Procédé pour fabriquer un enduit destiné aux navires, aux travaux sous-marins, etc.* — BESSEY G. BENEDICT et FRANK LEE BENEDICT, à Viareggio (Italie), 19 décembre 1880.

On traite 200 kilogrammes sulfate de cuivre par 60 kilogrammes glucose et une solution concentrée de 100 kilogrammes potasse; on chauffe à 100°. L'oxydule qui se forme est recueilli, séché avec précaution, mêlé avec 4 kilogrammes de phénol à 75 %, puis avec 56 litres d'huile de lin brute.

Pour l'usage, il est nécessaire de diluer la masse avec de l'huile de lin.

Il se forme ainsi du phénate de cuivre, qui est toxique et détruit les animaux et végétaux parasites des bâtiments.

14502. — *Procédé de préparation de guano de foie et de poisson à l'aide des déchets de poisson.* — AUG. DOHRMANN, maison DOHRMANN ET HOTTENDORF, à Otterndorf (Hanovre), 18 novembre 1880.

Les déchets de poisson sont trempés dans l'acide sulfurique, puis bouillis avec de l'eau; la graisse vient surnager, le résidu sert à faire un engrais.

14507. — *Procédé pour l'obtention de paraffine à l'aide de paraffine brute sans l'emploi de presses.* — EMIL VAN HAECHT et JOSEPH SCHREIER, à Drohobycz, Galicie, 5 décembre 1880.

La paraffine brute est introduite dans des cornues munies de robinets de vidange, et distillée à la vapeur surchauffée; les huiles passent d'abord; quand la matière qui reste dans la cornue est solidifiable, on arrête la distillation et on coule la paraffine purifiée.

Erratum.

Tome XXXIX, p. 157. ligne 17, en descendant, lire : comme un acide *acétone-oxyisobutyrique*, au lieu de : comme un acide *oxyisobutyrique*.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 9 FÉVRIER 1883.

Présidence de M. Lauth.

La Société reçoit :

Atti della R. accademia dei Lincei, 3^e série, transunti, t. VII, fascicule 3, janvier 1883.

Scientific proceedings of the Ohio mechanic's institute, 1 volume.

Proceedings of the american Academy of arts and sciences, 1 volume.

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, t. I, n^o 8.

M. le docteur PEDRO N. ARATA, professeur de chimie à l'Université de Buenos-Ayres, 1077, rue Rivadavia, à Buenos-Ayres, est nommé membre non résidant de la Société chimique.

Sont nommés membres résidants :

M. NIMIER (Edouard), 11, rue Descartes;

M. EHLMANN (Édouard), élève au laboratoire de M. Schützenberger.

M. A. LE BEL est nommé membre du Conseil non résidant.

Une lettre de M. SCHEURER-KESTNER rappelle une expérience de Schœnbein, concernant l'apparition de l'acide nitreux dans l'évaporation de l'eau.

M. Wurtz présente une communication de M. BOUTLEROW, relative à la variabilité des poids atomiques des éléments. L'auteur, qui est arrivé à certains résultats déjà obtenus par M. Schützenberger, se propose d'entreprendre de nouvelles recherches dans la même direction. Il réalisera notamment la synthèse du chlorure mercurique, en combinant le métal au chlore sans le concours de la lumière, ou bien au chlore insolé par diverses sources lumineuses (soleil, flamme du magnésium, etc.). Il effectuera la détermination comparative des poids atomiques du phos-

phore blanc et du phosphore amorphe, et espère ainsi trouver l'explication de ces nouveaux phénomènes.

A la suite de la communication de M. Boutlerow (voir plus loin page 263), M. Schutzenberger résume et rappelle les principaux faits qui l'ont conduit à supposer que la loi des proportions définies n'est pas une loi absolue, comme on le croit généralement. D'après ses analyses, la composition d'un corps donné, *tel que l'eau*, paraît varier entre certaines limites très rapprochées, les différences n'influant pas d'une manière très sensible sur les propriétés. Entre ces limites, il y a un rapport répondant au maximum de stabilité et que l'on atteint dans la majorité des cas.

Un corps nettement cristallisé, comme le sulfate de cuivre ou le sesquioxyde de fer cristallisé, présente généralement une composition constante, la cristallisation déterminant rigoureusement les rapports de combinaison; mais, dans la plupart des cas, il est possible de faire varier la composition d'un corps, en variant les conditions dans lesquelles il se forme. Les expériences de M. Schutzenberger ont porté autant que possible sur des cas simples, sur des composés binaires oxygénés faciles à obtenir par synthèse directe :

1° La combustion d'un carbure d'hydrogène, tels que ceux que l'on peut séparer des pétrole du Caucase, ou encore la combustion de l'essence de térébenthine par les procédés ordinaires de l'analyse organique (combustion avec oxyde de cuivre terminée par un courant d'oxygène pur) donne toujours sur le carbone une perte de 1 à $1\frac{1}{2}\%$ lorsqu'elle est effectuée à basse température, sans qu'il soit possible d'admettre qu'il a échappé dans l'expérience de l'oxyde de carbone ou des produits empyreumatiques non brûlés;

2° Lorsqu'on brûle à haute température, avec de l'oxygène, du carbone pur (diamant), il est facile de démontrer que l'acide carbonique formé possède des propriétés oxydantes qu'il n'a pas lorsqu'il est produit par la combustion d'un composé organique aux dépens de l'oxyde de cuivre;

3° Le carbonate de baryte obtenu en précipitant de l'eau de baryte pure, bouillante, par un excès d'acide carbonique, lavant et séchant à 110° d'abord, puis à 440°, renferme, comme l'a déjà montré Berzélius, 21,7% d'acide carbonique pour 78,5 % d'oxyde de baryum. Chauffé au rouge sombre dans un courant d'oxygène

sec, il augmente sensiblement de poids sans perdre d'acide carbonique (ou des traces seulement dont on peut tenir compte); le produit analysé après cette oxydation renferme 22,0 à 22,05 d'acide carbonique pour 76,5 d'oxyde de baryum. Il s'est donc fixé de l'oxygène sur le carbonate de baryte, oxygène qui a augmenté le poids relatif de l'acide carbonique;

4° En calcinant au rouge de la crème de tartre et en lavant le flux noir obtenu, on a une solution qui, additionnée d'eau de baryte à l'ébullition, donne un précipité cristallin, homogène, constitué par de fines aiguilles, se desséchant en une poudre cristalline jaunâtre, augmentant de poids et devenant blanche par la calcination dans l'oxygène. Avant calcination dans l'oxygène, le précipité renferme 21,6 d'acide carbonique pour 76,5 d'oxyde de baryum; après calcination, il contient 22,05 d'acide carbonique pour 76,5 d'oxyde de baryum.

Le carbonate de potasse du flux noir, étant préalablement chauffé au rouge dans un courant d'oxygène, donne, avec l'eau de baryte à l'ébullition, un précipité amorphe blanc, offrant après dessiccation une teinte plutôt azurée que jaunâtre et contenant 22,0 d'acide carbonique pour 76,5 d'oxyde de baryum;

5° On a fait la synthèse de l'acide carbonique en réduisant par l'oxyde de carbone pur (obtenu par action de l'acide sulfurique sur l'acide formique) un poids connu d'oxyde de cuivre (oxyde du grillage de la planure) et en pesant le cuivre de réduction et l'acide carbonique formé : $\text{CuO} - \text{Cu} = \text{Oxygène employé,}$
 $\text{CO}^2 - \text{O} = \text{CO}$ brûlé.

Le rapport de CO à O, au lieu d'être égal à $\frac{14}{8}$ s'est trouvé égal à $\frac{14}{8,05}$

Ce résultat ne peut être attribué à une dissociation de l'oxyde de cuivre, car, avec le même oxyde et l'hydrogène, on trouve pour le rapport entre H et O : $\frac{1}{7,96}$

1 équivalent CO peut donc enlever au rouge très sombre à l'oxyde de cuivre 8,05 d'oxygène, tandis que 1 équivalent H n'enlève à la même température que 7,96.

Ce résultat peut encore conduire à la conclusion que l'équivalent de l'oxyde de carbone est égal à 13,91, au lieu de 14, et

l'équivalent du carbone devient alors 5,91, si $O=8$, ou celui de l'oxygène devient 7,91, si $C=6$.

Dans tous les cas, les données précédentes sont en contradiction avec les nombres proportionnels admis ou avec la loi rigoureuse des équivalents.

6° En faisant la synthèse de l'eau par la pesée de l'oxyde de cuivre, du cuivre réduit et de l'eau formée et en déduisant de ces données le rapport de l'oxygène à l'hydrogène, on trouve que ce rapport n'est pas constant; il varie avec l'état de division et de saturation de l'oxyde, la durée du contact de l'eau formée avec l'oxydant et avec la température.

Ainsi, toutes choses égales d'ailleurs, le rapport de $\frac{O}{H}$ est plus petit lorsque le tube qui contient l'oxyde de cuivre n'est pas aussi rempli et offre un large canal permettant à la vapeur d'eau de s'échapper sans se saturer entièrement d'oxygène. En ne tenant compte que des résultats les plus nombreux et les plus concordants, le rapport $\frac{O}{H}$ varie de 7,95 à 8,15. Dans certaines expériences, les écarts ont été plus grands.

8,15 s'obtient avec un oxyde saturé et divisé remplissant le tube à combustion (oxyde du nitrate bien calciné).

7,96 correspond à l'oxyde direct en grains remplissant le tube sur une longueur de 25 centimètres. Avec le même oxyde et un large canal, on a trouvé souvent le rapport 7,90.

7° La synthèse de l'eau a été faite en pesant l'eau et l'hydrogène (par l'intermédiaire d'un poids connu de zinc pur que l'on dissout dans l'acide chlorhydrique).

On a trouvé avec l'oxyde direct en grains, chauffé au rouge sur une longueur de 80 centimètres, 7,96 à 7,98 pour $\frac{O}{H}$. Avec le même oxyde, à température aussi basse que possible, le rapport est égal à 7,90, à 7,93. Si dans cette expérience on remplace l'oxyde de cuivre par du chromate de plomb, le rapport trouvé est toujours plus bas: il peut varier de 7,89 à 7,93.

Dans ce genre de synthèse, il est nécessaire de terminer par un courant d'oxygène pour réoxyder le cuivre ou le plomb et utiliser l'hydrogène qui pourrait être retenu par le métal réduit.

8° Lorsque dans les expériences de synthèse de l'eau on a trouvé un rapport supérieur à 8, l'eau formée, tout en étant

neutre, possède des caractères oxydants analogues à ceux que présente l'acide carbonique suroxygéné et distincts de ceux de l'oxyde d'hydrogène.

La plupart des essais ont été faits à des températures relativement basses (400° environ). M. Schutzenberger n'admet pas que l'on puisse faire intervenir la dissociation de l'oxyde de cuivre pour expliquer les résultats. En effet, une fois l'expérience commencée, l'hydrogène est intégralement absorbé; il ne se dégage pas de gaz, et il y a plutôt tendance à la production d'un vide partiel.

9° De nombreuses analyses ont également montré que la composition des oxydes métalliques peut varier entre certaines limites, selon les conditions de formation. Le fait a été nettement constaté avec :

L'oxyde mercurique analysé par le poids d'acide carbonique fourni par réduction au moyen de l'acide formique étendu; l'oxyde du nitrate donne un peu plus d'acide carbonique que l'oxyde précipité;

L'oxyde stannique: l'acide métastannique calciné contient un peu plus d'oxygène que l'acide stannique provenant de l'oxydation directe du protoxyde.

Le peroxyde de manganèse formé par la calcination ménagée du nitrate de manganèse retient un excès d'oxygène par rapport à la formule MnO^2 ($Mn=55,2$; $O=16$).

Le peroxyde de fer obtenu par la calcination ménagée du nitrate ferrique conduit au poids atomique 54 pour le fer et la formule Fe^2O^3 . Le peroxyde de fer obtenu en grillant de l'oxalate ferreux conduit au poids atomique 56.

L'oxyde de plomb provenant de la calcination du nitrate conduit au poids atomique 207,2; celui que l'on obtient en décomposant par la chaleur, dans une atmosphère d'azote, le carbonate de plomb contient moins d'oxygène.

Des différences analogues se révèlent avec l'oxyde de cadmium, l'oxyde de zinc, l'oxyde de cuivre. L'oxyde de cuivre du nitrate dégage de l'oxygène avec effervescence lorsqu'on le dissout dans un acide étendu.

M. Schutzenberger fait remarquer que la plupart des données analytiques sur lesquelles il se base sont confirmées par les analyses de Berzélius, qui a maintes fois constaté des différences de l'ordre de celles qu'il signale. Il ne pense pas que les faits

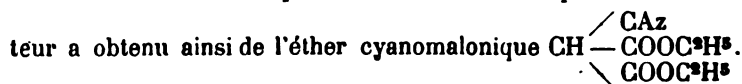
qu'il annonce soient le résultat d'erreurs expérimentales. Ils conduisent directement à cette conclusion que la loi des proportions définies n'est pas rigoureuse, à moins qu'on ne veuille admettre dans chaque cas particulier l'existence de composés plus oxygénés ou moins oxygénés que ceux connus jusqu'à présent et qui se trouveraient en mélange avec le produit principal de la réaction.

Cette interprétation mérite évidemment d'être discutée sérieusement; elle conduirait forcément, si elle devait prévaloir, à la revision de certains poids atomiques, tels que ceux de l'hydrogène et du carbone, établis par voie de synthèse, revision faite en vue de déterminer dans quelles limites la cause d'erreur résultant de la formation possible d'un oxyde d'hydrogène plus riche en hydrogène que l'eau normale (H^2O) ou d'un oxyde acide du carbone moins riche en oxygène que CO^2 , a pu influencer sur les résultats analytiques.

Les détails expérimentaux seront publiés très prochainement avec tous les développements nécessaires pour permettre aux savants de contrôler et de critiquer les résultats résumés ci-dessus.

MM. FRIEDEL, WYROUBOFF, LE CHATELIER, ROSENSTIEHL, HANRIOT présentent à M. Schützenberger plusieurs objections auxquelles celui-ci répond en affirmant son opinion première.

M. HALLER communique les résultats qu'il a obtenus en traitant certains éthers sodés par du chlorure de cyanogène. Ses premières recherches ont porté sur l'éther malonique sodé. L'auteur a obtenu ainsi de l'éther cyanomalonique



Ce corps a une réaction franchement acide et décompose les carbonates. Les sels de plomb et de chaux sont nettement cristallisés. Il a obtenu de même, en collaboration avec M. HELD, de l'éther acétylcyanacétique $CH^3-CO-CH <_{CAz}$ qui, lui aussi, possède une fonction acide. Les dérivés métalliques de ce composé cristallisent également.

M. Haller croit donc pouvoir énoncer, dès maintenant, que pour les éthers des acides dans lesquels on admet la présence du radical CH^2 , compris entre deux carboxyles, ou entre un carbonyle CO et un carboxyle, la substitution du cyanogène à un atome d'hydrogène de ce groupe CH^2 , entraîne, pour ces corps,

une fonction acide. M. Haller compte étudier d'autres éthers de ce genre et, en particulier, l'éther phtalylacétique.

M. OECHSNER a étudié l'action de l'eau bouillante sur les chloroplatinates des bases pyridiques et quinoléiques. Les chloroplatinates des bases pyridiques de diverses provenances ne sont pas décomposés avec la même vitesse par l'ébullition de leurs solutions. Cette observation a permis à M. Oechsner de démontrer l'existence de deux lutidines isomériques dans la quinoléine brute provenant de la brucine. Les bases pyridiques paraissent également se distinguer par la vitesse avec laquelle elles s'unissent aux iodures alcooliques. Les chloroplatinates des bases de quinoléine présentent une résistance beaucoup plus notable à l'action de l'eau bouillante que les chloroplatinates pyridiques. Ils ne sont modifiés que dans des conditions spéciales et difficiles à réaliser. Voici quelles paraissent être les meilleures conditions pour obtenir ces sels modifiés. On place une petite quantité de chloroplatine dans une fiole; on ajoute un excès d'eau distillée; puis la quantité de base libre nécessaire pour qu'en agitant la fiole circulairement, le chloroplatinate se dissolve complètement ou presque complètement; on fait ensuite bouillir doucement et on maintient l'ébullition pendant une heure et demie à deux heures. Par refroidissement, il se dépose un sel grisâtre, amorphe, fondant vers 195° en se décomposant. Deux dosages de platine ont conduit à la formule du chloroplatinate modifié $(C^9H^7Az)_2PtCl^4$. [Théorie Pt % = 33,00; trouvé = 32,50 et 33,00]. M. Oechsner continue ces recherches.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Notice sur les poids atomiques; par M. A. BOUTLEROW (1).

L'observation singulière de M. Schutzenberger, que je trouve dans le *Bulletin de la Société chimique* (t. 37, p. 3), me décide à écrire ces lignes. M. Schutzenberger annonce avoir obtenu dans l'analyse de quelques hydrocarbures des nombres qui conduisent

(1) Les idées exprimées dans cette notice me sont familières depuis plus de trois ans, et j'en ai fait part à quelques-uns de mes collègues russes. C'est dans la séance du 5/17 février 1881 de la section chimique de la Société physico-chimique russe, que j'ai présenté la première communication sur ce sujet. (Voir le *Journal de la Société chimique russe*, t. 13, p. 125, ainsi

par le calcul à une somme de carbone et d'hydrogène sensiblement supérieure au poids de la substance soumise à la combustion. Dans d'autres conditions ces mêmes corps lui ont fourni des résultats normaux. Comment expliquer une telle anomalie, en admettant qu'il n'existe aucune cause d'erreur dans l'exécution des analyses, supposition que je crois toute naturelle lorsqu'il s'agit des travaux d'un chimiste aussi habile que M. Schützenberger? Evidemment on ne peut recourir qu'à l'une des trois hypothèses suivantes :

1. Ou bien la quantité absolue de la matière pondérable s'est accrue : ce quelque chose que nous appelons *force*, *énergie* s'étant transformé en ce qui est pour nous la matière. On se gardera bien sans doute de faire une supposition aussi hasardée dans le cas qui nous occupe, et moi aussi je la rejette, sans toutefois la trouver absolument impossible en général.

2. Ou bien la quantité absolue de matière restant la même, son poids s'est augmenté, à la suite de l'accroissement temporaire de l'intensité avec laquelle la substance en question gravite vers la terre. Une telle supposition, tout en étant plus admissible que la première (1), me paraît aussi peu vraisemblable.

que le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. 36, p. 306.) C'est dans la séance du 9 décembre 1881 de la Société chimique de Paris que M. Schützenberger a signalé pour la première fois ses résultats d'analyse anormaux, et j'ai cru dès lors devoir publier cette notice en la présentant à la fois à la Société chimique de Paris et à la section chimique de la Société physico-chimique russe (Voir le *Journal de la Société chimique russe*, t. 14, p. 203.) Elle a donc été écrite il y a bientôt un an (*Bull. Soc. chim. de Paris*, t. 38, p. 554), mais les circonstances ont retardé sa présentation à la Société chimique de Paris jusqu'à ce jour, où je trouve sa publication dans le *Bulletin* encore plus nécessaire qu'auparavant, car à juger d'après quelques courtes notices (*Chemical News*, t. 45, p. 50, et *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft*, t. 15, p. 958) et surtout d'après la communication récente que M. Schützenberger a faite à la Société chimique de Paris (correspondance de M. Guiof à la Société russe), la manière de voir de cet éminent chimiste est tout à fait conforme à la mienne.

Saint-Petersbourg, 19/31 décembre 1882.

A. BOUTLEROW.

(1) Je partage complètement la manière de voir de M. Mendéléeff lorsqu'il dit : « On peut considérer la loi de la conservation du poids comme un cas spécial de la loi de conservation de la force ou des mouvements. Le poids a évidemment pour cause une espèce particulière de mouvement de la matière, et il n'y a aucune raison de nier la possibilité de la transformation de ces mouvements en énergie chimique ou en une autre forme de mouvement quelconque. (Voir *La loi périodique*, commencement du cinquième chapitre.)

3. Ou bien, enfin, ce n'est plus le poids de la matière qui varie d'une manière quelconque, c'est sa valeur chimique qui subit un changement. En effet, si l'on se décide à admettre que le poids atomique du carbone puisse descendre temporairement à 11,8 (au lieu de 12, comme on l'admet ordinairement), tout s'explique de suite. La capacité de saturation du carbone ayant augmenté d'un soixantième, la quantité d'acide carbonique, formée avec la même quantité pondérable de carbone, sera plus grande. Au lieu de $12 + 16 \times 2 = 44$, cet acide serait maintenant $11,8 + 16 \times 2 = 43,8$ et l'on aurait juste un centième à peu près de carbone de trop, si en partant d'un tel acide carbonique (poids moléculaire = 43,8), on calculait le poids du carbone, en prenant, comme d'ordinaire, pour base de ce calcul le poids moléculaire = 44 et le poids atomique du carbone = 12.

Cette dernière supposition est-elle permise ? Malgré les recherches classiques de M. Stas, je ne me décide pas à l'envisager comme absolument inadmissible et même j'ai entrepris, avec l'aide de quelques jeunes chimistes, la détermination de certains poids atomiques dans différentes conditions. J'ai eu l'occasion d'exposer brièvement mes vues à la Société chimique russe et M. Krakau en a fait mention dans une de ses correspondances (1). On y voit que j'ai entrepris des expériences en vue de la détermination comparative (*cæteris paribus*) des poids atomiques du phosphore blanc et du phosphore rouge. Les circonstances et la nature même de ces expériences ayant rendu leur marche assez lente, nous avons entrepris également une autre série d'expériences d'une exécution moins laborieuse, à savoir : la détermination de la quantité de chlorure mercurique HgCl_2 , formée aux dépens d'une quantité connue de métal, lorsqu'on le combine directement au chlore, en faisant agir ce dernier soit sans le concours de la lumière, soit à l'état insolé par la lumière solaire ou par la flamme du magnésium. D'autres influences, par exemple, celle de l'effluve électrique, etc., devront également être mises en œuvre autant que possible. Dans la plupart des cas, nous nous proposons d'effectuer les déterminations par la pesée directe du produit formé. Sans chercher à atteindre l'extrême précision qui caractérise les expériences de M. Stas, nous espérons arriver à formuler un jugement relatif au degré de constance de la première décimale des poids atomiques.

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. 36, p. 303.

De telles recherches ne me paraissent pas dépourvues de toute signification. Les travaux classiques de M. Stas ont établi la constance absolue des poids atomiques, de la composition et des proportions chimiques pour certains corps et dans certaines conditions ; mais il n'est nullement inutile d'établir expérimentalement cette constance pour toutes les conditions imaginables, ou bien de montrer qu'il existe des influences qui peuvent faire varier les poids atomiques et la composition des corps dans certaines limites étroites. Tout en admettant la constance absolue de la composition des combinaisons chimiques, M. Stas a néanmoins jugé nécessaire d'étudier l'influence de la température sur la composition du chlorure d'argent, ainsi que celle de la température et de la pression sur la composition du chlorure d'ammonium de différentes provenances. Cette composition a été trouvée constante dans les conditions indiquées ; mais cela n'empêche pas de supposer qu'il puisse y avoir d'autres conditions où cette constance n'existerait plus.

Voici ce qui me suggère des doutes sur la constance absolue des poids atomiques :

Après les différents travaux précis, et surtout après les recherches incomparables de M. Stas, on est forcé d'admettre que les poids atomiques ne sont pas exprimés par des nombres entiers ; d'un autre côté cependant, la plupart de ces poids se rapprochent tellement des nombres entiers qu'il est tout à fait impossible d'envisager ces faibles écarts comme accidentels et de penser que l'hypothèse de Prout ne repose sur aucun fondement sérieux(1). En même temps nous voyons, dans d'autres cas encore, que les nombres fournis par l'expérience et sur lesquels nous nous basons pour admettre l'existence de la loi et pour l'exprimer sous une forme simple et rigoureuse, se rapprochent plus ou moins des nombres exigés par la loi, sans toutefois leur être identiques.

Les résultats expérimentaux peuvent ordinairement varier dans de certaines limites, suivant les conditions auxquelles le corps est soumis au moment de l'expérience. Tels sont, par exemple, les

(1) « Si les nombres de M. Stas ne s'accordent pas absolument avec ceux de Prout, ils s'en rapprochent du moins tellement qu'on ne peut considérer ce fait comme accidentel. » (*Archives des sciences phys. et nat.*, 1860. T. IX.) Il y a plus de vingt ans que M. Marignac s'exprimait ainsi, et l'on sait que M. Mallet et M. Wigglesworth Clarke sont arrivés récemment encore, à la même conclusion. (*Philosophical Magazine*, août 1881, p. 110.)

écarts observés pour la loi de Boyle-Mariotte. Comme les gaz s'écartent de cette loi tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, et que la grandeur des écarts est variable avec les circonstances, on peut admettre qu'il existe pour chaque gaz des conditions de température et de pression dans les limites desquelles la concordance avec la loi est parfaite. Ces conditions-là seraient, pour ainsi dire, des conditions normales par rapport à la loi de Boyle-Mariotte, et dans leurs limites cette loi deviendrait tout à fait rigoureuse et mathématiquement exacte (1).

Aussi me suis-je demandé si l'hypothèse de Prout ne pourrait pas devenir une vérité dans de certaines conditions que nous ne savons pas encore préciser. Poser une question pareille, c'est nier la constance absolue des poids atomiques et je ne crois pas qu'il y ait vraiment nécessité d'admettre une telle constance. Laissons de côté la théorie atomique des physiciens ainsi que les atomes envisagés comme les dernières particules véritablement indivisibles. Dès lors, quo représente pour le chimiste le poids atomique d'un élément? Il ne représente en réalité qu'une certaine quantité pondérable de matière, porteur d'une quantité déterminée d'énergie chimique. Mais nous savons bien que pour d'autres formes d'énergie sa quantité est loin d'être déterminée uniquement par la masse de la matière; tout au contraire, nous voyons la masse rester la même et la quantité d'énergie s'accroître, par exemple, en raison d'un accroissement de vitesse. Pourquoi la même chose n'aurait-elle pas lieu pour l'énergie chimique, quoique dans certaines limites étroites?

De prime abord, il paraît étrange d'admettre la possibilité d'une variation dans la composition d'une combinaison chimique déterminée. L'acide carbonique, par exemple, ne serait plus alors une combinaison renfermant absolument 32 parties d'oxygène pour 12 parties de carbone (ou plutôt 31,92 pour 11,97); cet acide serait une combinaison de carbone et d'oxygène dans laquelle la quantité relative des parties constituantes pourrait varier, par

(1) Ici encore je dois rappeler les paroles de M. Marignac, qui dit, par rapport aux régularités trouvées par l'expérience: « Elles expriment probablement la loi normale de ces changements de volume, abstraction faite de quelques influences perturbatrices, dont on parviendra plus tard peut-être à calculer les effets. On peut croire qu'il en est de même de la loi de Prout. » (*Loco citato*.)

exemple, dans les limites de 12 : 32 jusqu'à 11,8 : 32. Je ne crois pas cependant qu'il y ait ici une difficulté sérieuse.

Ces diverses variétés d'acide carbonique constitueraient-elles toujours encore le même composé chimique? Je crois que oui, jusqu'à un certain point. Il n'y aurait plus, il est vrai, identité absolue, mais les propriétés, pour ainsi dire grossières, que nous étudions généralement et surtout les propriétés chimiques, resteraient les mêmes. Les propriétés d'un composé ne sont en effet, que le résultat de l'action réciproque des éléments qui se combinent en se saturant mutuellement, et cet état de saturation demeurerait sans changement dans tous les cas, puisque les quantités relatives de l'énergie chimique agissant du côté de chaque élément resteraient les mêmes, malgré les changements de grandeur des masses porteurs de cette énergie.

Une telle supposition est peut-être hasardée, mais est-elle dépourvue de toute probabilité?

Moscou, le 6-18 février 1882.

Étude sur la combustion des mélanges gazeux explosifs ;
par MM. MALLARD et LE CHATELIER (1).

II. — PRESSION ET TEMPÉRATURE DE COMBUSTION. (*Suite.*)

Les courbes de notre manomètre enregistreur ne donnent pas immédiatement la pression que produirait la combustion, si on pouvait éviter toutes les pertes de chaleur, pression qui seule est intéressante à connaître. L'ordonnée maxima des courbes a déjà été influencée par le refroidissement pendant le temps que la combustion met à se propager dans tout le cylindre, et pendant le temps que le manomètre emploie à se mettre en équilibre de pression avec l'intérieur du cylindre. Il y a donc une double correction à faire subir à la pression maxima donnée par les courbes. Quand il n'y a à tenir compte que du temps employé par le manomètre pour se mettre en équilibre, c'est-à-dire quand la combustion est instantanée, la correction est facile : il n'y a qu'à prolonger la courbe, en s'aidant des lois du refroidissement jusqu'à l'origine de la combustion. Cette correction est relativement peu importante, le temps sur lequel elle porte ne dépasse pas 0^o.01. Mais, pour la plupart des mélanges, la combustion n'est pas in-

(1) Voir les première et deuxième parties, t. 30, p. 2 et 98.

stantanée dans toute la masse; elle met à se propager un certain temps qui dépasse parfois $1/10$ de seconde. Il y a certainement perte de chaleur pendant ce temps; mais la loi de ces pertes de chaleur est complètement inconnue. Nous avons admis qu'en prenant pour la loi des pertes de pression celle qu'on observe après la fin de la combustion pendant la durée du refroidissement, nous ferions une correction trop forte. En effet, la sphère enflammée, qui augmente progressivement de diamètre au milieu de la masse gazeuse, ne touche nulle part les parois; elle doit donc leur céder bien moins de chaleur que lorsque pendant le refroidissement, la pression moyenne étant la même, les gaz brûlés touchent la paroi.

Admettant donc que cette correction donnait une pression trop forte; d'autre part, l'ordonnée maxima de nos courbes donnant certainement une pression trop faible, nous avons deux limites extrêmes de la quantité que nous cherchons : en prenant la moyenne de ces deux limites, nous nous écartons le moins possible de la valeur exacte.

Connaissant ainsi la pression due à la combustion, et admettant qu'aux températures élevées le coefficient de dilatation de tous les gaz est le même, on peut facilement calculer la température de combustion.

On a, en effet, par définition :

$$\frac{T}{T_0} = \frac{\pi}{\pi_0}$$

Lorsque les gaz sont dissociables, on ne connaît plus π , et par suite le calcul basé sur le π_0 final observé après refroidissement ne donne plus rien.

Le tableau suivant donne les pressions et les températures déduites de nos expériences; deux colonnes spéciales donnent les demi-écarts des limites extrêmes. Les points d'interrogation indiquent les températures que nous considérons comme inexactes du fait de la dissociation :

températures. Pour déterminer les courbes représentant cette loi on a trois points : les deux premiers à 100° et 200°, c'est-à-dire la tangente à l'origine, et un point à 2000°. Pour pouvoir déterminer une courbe avec trois points, il faut que son équation ne renferme que trois paramètres. Il est impossible d'affirmer *à priori* que la courbe des chaleurs spécifiques se trouve dans ce cas ; mais on peut toujours déterminer la courbe parabolique ayant ces trois points communs avec la courbe inconnue ; on peut admettre que ces deux courbes s'écarteront peu l'une de l'autre dans l'intervalle des limites pour lequel le calcul a été fait.

Nous avons donc calculé les paramètres de l'équation

$$C_{\theta} = a + b\theta + c\theta^2.$$

Cette détermination se fait très aisément en mettant l'équation sous la forme :

$$\frac{C_{\theta} - a}{\theta} = b + c\theta.$$

En posant :

$$y = \frac{C_{\theta} - a}{\theta}$$

il vient

$$y = b + c\theta$$

qui est l'équation d'une droite. Une construction graphique donne immédiatement ses paramètres b et c .

Acide carbonique. — Les nombres de Regnault et Wiedemann, combinés avec les rapports des chaleurs spécifiques déterminés par Wüllner, nous ont donné le paramètre a . Le point que nous avons déterminé à 2000° fixe la valeur du paramètre c .

La loi de variation de la chaleur spécifique moléculaire moyenne à volume constant serait donc représentée par la formule

$$C_{\theta} = 6,3 + 0,0056\theta - 0,0000011\theta^2.$$

¶ Cette loi prolongée au-delà de 2000° donnerait un maximum vers 2200° ; mais nous rappellerons que la prolongation de la loi en dehors des limites par lesquelles elle a été déterminée est tout à fait irrationnelle. La courbe réelle des chaleurs spécifiques n'a probablement pas une tangente commune avec la parabole représentée par notre formule, au point de 2000°, où elles ont une ordonnée commune ; il en résulte qu'au-delà de ce point elles

peuvent aller en divergeant très rapidement. L'existence de ce maximum résulte donc, non pas de nos expériences, mais du choix arbitraire que nous avons fait pour la représentation d'une courbe du second degré parmi les courbes en nombre infini qui passent par les trois seuls points que nous ayons.

Vapeur d'eau. — On possède des renseignements moins complets encore sur les chaleurs spécifiques de la vapeur d'eau aux basses températures. Les expériences de Regnault donnent la chaleur spécifique à pression constante entre 100 et 200°. Les expériences de Winkelmann donnent le rapport des chaleurs spécifiques absolues à volume constant aux températures de 100 et de 0°. En se servant de ces données, on peut essayer de déterminer la tangente à l'origine de la courbe. Cette tangente et le point que nous avons déterminé à 2000° conduisent à la formule

$$C_0 = 5,9 + 0,0037\theta - 0,00000015\theta^2$$

Gaz permanents. — Les expériences de Regnault et de Wiedemann ont montré que les chaleurs spécifiques de ces gaz étaient les mêmes à 100 et 200°, ou du moins ne différaient que de quantités inférieures aux erreurs d'expériences, c'est-à-dire à 2 % environ. En admettant, comme on le fait généralement, que cette variation est réellement nulle, et combinant ce résultat avec les chiffres que nous avons trouvés à 2000°, on a pour la loi d'accroissement des chaleurs spécifiques moléculaires à volume constant la formule

$$C_0 = 5 + 0,00062\theta^2$$

Il n'y a pas de terme du premier degré dans cette formule, parce qu'on a admis que la tangente à l'origine de la courbe était horizontale, mais on pourrait lui donner une légère inclinaison, sans s'écarter d'une façon notable des résultats obtenus par Regnault, et on aurait ainsi un terme du premier degré. On arriverait même à ne plus avoir de terme du second degré, si on admettait que la variation des chaleurs spécifiques entre 100 et 200° est de 2 %.

Vérification des lois d'accroissement des chaleurs spécifiques. — Nous n'avons employé, pour déterminer les lois précédentes, qu'un petit nombre d'expériences dans lesquelles la température de combustion a été voisine de 2000°. Mais les mélanges d'hydrogène avec l'oxygène ou le chloré peuvent donner des mé-

températures. Pour déterminer les courbes représentant cette loi on a trois points : les deux premiers à 100° et 200°, c'est-à-dire la tangente à l'origine, et un point à 2000°. Pour pouvoir déterminer une courbe avec trois points, il faut que son équation ne renferme que trois paramètres. Il est impossible d'affirmer *à priori* que la courbe des chaleurs spécifiques se trouve dans ce cas ; mais on peut toujours déterminer la courbe parabolique ayant ces trois points communs avec la courbe inconnue ; on peut admettre que ces deux courbes s'écarteront peu l'une de l'autre dans l'intervalle des limites pour lequel le calcul a été fait.

Nous avons donc calculé les paramètres de l'équation

$$C_{\theta} = a + b\theta + c\theta^2.$$

Cette détermination se fait très aisément en mettant l'équation sous la forme :

$$\frac{C_{\theta} - a}{\theta} = b + c\theta.$$

En posant :

$$y = \frac{C_{\theta} - a}{\theta}$$

il vient

$$y = b + c\theta$$

qui est l'équation d'une droite. Une construction graphique donne immédiatement ses paramètres *b* et *c*.

Acide carbonique. — Les nombres de Regnault et Wiedemann, combinés avec les rapports des chaleurs spécifiques déterminés par Wüllner, nous ont donné le paramètre *a*. Le point que nous avons déterminé à 2000° fixe la valeur du paramètre *c*.

La loi de variation de la chaleur spécifique moléculaire moyenne à volume constant serait donc représentée par la formule

$$C_{\theta} = 6,3 + 0,0056\theta - 0,0000011\theta^2.$$

Cette loi prolongée au-delà de 2000° donnerait un maximum vers 2200° ; mais nous rappellerons que la prolongation de la loi en dehors des limites par lesquelles elle a été déterminée est tout à fait irrationnelle. La courbe réelle des chaleurs spécifiques n'a probablement pas une tangente commune avec la parabole représentée par notre formule, au point de 2000°, où elles ont une ordonnée commune ; il en résulte qu'au-delà de ce point elles

peuvent aller en divergeant très rapidement. L'existence de ce maximum résulte donc, non pas de nos expériences, mais du choix arbitraire que nous avons fait pour la représentation d'une courbe du second degré parmi les courbes en nombre infini qui passent par les trois seuls points que nous ayons.

Vapeur d'eau. — On possède des renseignements moins complets encore sur les chaleurs spécifiques de la vapeur d'eau aux basses températures. Les expériences de Regnault donnent la chaleur spécifique à pression constante entre 100 et 200°. Les expériences de Winkelmann donnent le rapport des chaleurs spécifiques absolues à volume constant aux températures de 100 et de 0°. En se servant de ces données, on peut essayer de déterminer la tangente à l'origine de la courbe. Cette tangente et le point que nous avons déterminé à 2000° conduisent à la formule

$$C_0 = 5,9 + 0,0037\theta - 0,00000015\theta^2$$

Gaz permanents. — Les expériences de Regnault et de Wiedemann ont montré que les chaleurs spécifiques de ces gaz étaient les mêmes à 100 et 200°, ou du moins ne diffèrent que de quantités inférieures aux erreurs d'expériences, c'est-à-dire à 2 % environ. En admettant, comme on le fait généralement, que cette variation est réellement nulle, et combinant ce résultat avec les chiffres que nous avons trouvés à 2000°, on a pour la loi d'accroissement des chaleurs spécifiques moléculaires à volume constant la formule

$$C_0 = 5 + 0,00062\theta^2$$

Il n'y a pas de terme du premier degré dans cette formule, parce qu'on a admis que la tangente à l'origine de la courbe était horizontale, mais on pourrait lui donner une légère inclinaison, sans s'écarter d'une façon notable des résultats obtenus par Regnault, et on aurait ainsi un terme du premier degré. On arriverait même à ne plus avoir de terme du second degré, si on admettait que la variation des chaleurs spécifiques entre 100 et 200° est de 2 %.

Vérification des lois d'accroissement des chaleurs spécifiques. — Nous n'avons employé, pour déterminer les lois précédentes, qu'un petit nombre d'expériences dans lesquelles la température de combustion a été voisine de 2000°. Mais les mélanges d'hydrogène avec l'oxygène ou le chlorure peuvent donner des mé-

lances combustibles dont la température de combustion descende jusqu'à 1300°. Voici la comparaison des températures de combustion de ces mélanges, déduites des expériences, et calculées au moyen des formules :

	observé	calculé
N° 21.....	1500	1380
16... ..	1240	1220
13.....	1750	1750

Aux températures supérieures à 2000°, on n'a pas logiquement le droit de prolonger les formules ; mais, si on essaie de le faire, on obtient encore des résultats à peu près concordants pour les gaz permanents et la vapeur d'eau qui ne paraît pas éprouver de dissociation, même au-dessus de 2000°.

	observé	calculé
Exp. n° 8.....	2740	2600
9.....	2680	2610
23.....	2500	2250

Le mélange 23, qui contient du cyanogène, a été fait dans les proportions voulues pour donner de l'oxyde de carbone. En réalité, il s'est fait aussi un peu d'acide carbonique, dont nous avons tenu compte dans le calcul des quantités de chaleur. Nous ne nous sommes pas servis de cette expérience pour le calcul des chaleurs spécifiques, à cause de l'incertitude où nous sommes restés sur la nature des réactions produites ; mais elle conduirait pour les gaz permanents, à une formule du premier degré :

$$C_0 = c + b\theta$$

Dissociation. — Si l'on connaissait exactement la loi des chaleurs spécifiques à toute température, on pourrait facilement déduire des expériences précédentes la dissociation des gaz composés. Nous avons fait ces calculs en nous servant des formules établies jusqu'à 2000°, et les prolongeant, ce qu'on n'a pas le droit de faire, jusqu'à 3000°. Nous avons ainsi trouvé qu'à cette température la dissociation de l'acide carbonique serait d'environ 30 %, et celle de la vapeur d'eau serait très faible et n'atteindrait pas 10 %. Nos expériences sur les mélanges de chlore et d'hydrogène montrent que la dissociation de l'acide chlorhydrique doit être considérable à 2000° ; mais il est impossible d'essayer aucun calcul faute de données sur la chaleur spécifique et le coefficient de dilatation du chlore.

En terminant ce résumé de nos expériences, que nous avons

fait aussi bref que possible, nous avons l'obligation de discuter les causes d'erreur qu'elles comportent et d'apprécier le degré de confiance qu'il convient d'attribuer à chacune de nos conclusions.

La cause d'erreur principale se trouve dans la rapidité avec laquelle se refroidit la masse gazeuse enflammée; le refroidissement se fait sentir avant que la pression ait atteint son maximum, et pour obtenir celui-ci, il est nécessaire de faire subir aux données de l'observation une correction fort incertaine. Cette cause d'erreur était un peu accrue par la forme cylindrique que nous avions donnée à notre chambre de combustion pour en faciliter la construction; il eût été préférable de lui donner une forme sphérique, tout en conservant notre système d'inflammation centrale au milieu d'une masse gazeuse en repos.

L'incertitude provenant de cette cause était naturellement d'autant plus grande que la propagation de l'inflammation était plus lente. A ce point de vue, les expériences faites avec l'oxyde de carbone sont dans de bien plus mauvaises conditions que celles qui ont été faites avec l'hydrogène comme gaz comburant.

Nous n'avons pas trouvé de procédé pour éliminer cette cause d'erreur; nous avons dû nous borner à apprécier les limites entre lesquelles elle doit être comprise. Nous pensons que l'incertitude provenant de ce fait ne dépasse pas en général un quart d'atmosphère; cependant, dans certains cas défavorables, elle pourrait exceptionnellement atteindre une demi-atmosphère.

On déduit de là une erreur relative que l'on peut évaluer à

$\frac{1}{20}$ et qui affecte tous nos résultats, sauf ceux qui se rapportent

à la vitesse de refroidissement aux températures élevées.

La loi que nous avons trouvée pour cette vitesse peut se déduire d'une seule expérience et se corroborer par toutes les autres; nous pensons donc qu'elle se trouve établie d'une façon particulièrement solide.

Les températures de combustion se déduisent directement de pressions maxima observées, en utilisant toutefois le coefficient de dilatation supposé le même pour tous les gaz aux températures élevées. Les expériences de M. Crafts sur l'acide carbonique semblent autoriser cette hypothèse, et, dans tous les cas, l'erreur qui peut en provenir est de l'ordre des erreurs d'observation. Nous pensons donc que l'erreur relative commise sur les

températures est de même ordre de grandeur que celle qui est commise sur les pressions.

Les chaleurs spécifiques se déduisent des températures de combustion, avec le secours d'une donnée d'observation, la chaleur de combustion totale, qui est connue avec une approximation supérieure à celle de nos propres expériences.

Mais il est nécessaire qu'on fasse une hypothèse : c'est que la quantité de chaleur transformée en chaleur rayonnante pendant l'acte de la combustion est négligeable. Si cette hypothèse n'était point exacte, l'exactitude de nos nombres n'en serait pas modifiée, mais il faudrait changer la signification du nombre que nous avons considéré comme représentant la chaleur spécifique.

Enfin, il est indispensable que la combustion soit totale, c'est-à-dire qu'il n'y ait pas de dissociation.

Pour l'acide carbonique, nous avons constaté par la régularité de la courbe de refroidissement le peu d'importance de la dissociation au-dessous de 2000° , et par la modification de la même courbe l'importance croissante de la dissociation au-dessus de cette température. La première conclusion est pleinement d'accord avec les expériences de M. Crafts.

La facilité de mélanger l'acide carbonique à un mélange détonant d'oxyde de carbone et d'oxygène, et de n'avoir ainsi que de l'acide carbonique comme produit ultime, nous a permis de déterminer directement la chaleur spécifique de l'acide carbonique en la déduisant des températures de combustion. Malheureusement les mélanges détonants dans lesquels l'oxyde de carbone est le gaz comburant, sont, comme nous l'avons déjà dit, ceux pour lesquels la cause d'erreur provenant du refroidissement pendant la combustion est la plus grande.

La détermination de la chaleur spécifique de la vapeur d'eau repose en partie, comme nous l'avons déjà dit, sur celle de la chaleur spécifique de l'acide carbonique. Il eût été bien préférable de la déduire directement des températures en mélangeant au mélange détonant d'hydrogène et d'oxygène des quantités variables de vapeur d'eau ; mais la disposition de notre appareil ne se prêtait pas à ces expériences.

Quant aux chaleurs spécifiques des gaz permanents, leur détermination repose, comme celle de la vapeur d'eau, sur celle de l'acide carbonique.

Mais il n'était pas nécessaire de connaître la chaleur spécifique

de ce dernier gaz pour comparer entre elles les expériences faites, dans des conditions respectivement identiques, sur chacun des gaz permanents, et constater l'identité des résultats. Cette comparaison ne nécessitait même aucun calcul. Nous croyons donc que l'égalité de chaleur spécifique des gaz permanents, aux températures élevées, se trouve établie de la manière la plus nette par nos expériences, et d'une manière tout à fait indépendante des causes d'erreur qui les affectent.

Nous ne nous sommes pas bornés à tirer de nos expériences des nombres représentant, aux températures voisines de 2000°, les chaleurs spécifiques des gaz, nous en avons tiré des *formules* donnant les lois de la variation de ces chaleurs spécifiques entre ces températures élevées et la température ordinaire. Nous avons déjà dit quelles étaient les causes d'erreur particulières affectant ces formules qui ne peuvent, dans aucun cas, être étendues au delà des températures données par l'observation.

En résumé, si nous avons à énoncer dans l'ordre décroissant de la confiance qui leur est due les résultats de nos expériences, nous les rangerions dans l'ordre suivant :

- 1° Les lois du refroidissement des gaz ;
- 2° L'égalité des chaleurs spécifiques des gaz parfaits jusqu'à des températures dépassant 2000° ;
- 3° La dissociation notable de l'acide carbonique entre 2000° et 3000°.

Ces résultats nous paraissent acquis d'une manière absolument certaine.

4° L'augmentation de la chaleur spécifique de tous les gaz avec la température, ou, en d'autres termes, la supériorité de l'accroissement de l'énergie intérieure des molécules sur celui de la force vive de translation ;

5° Enfin les formules qui représentent les lois d'accroissement des chaleurs spécifiques à volume constant des gaz depuis la température ordinaire jusqu'aux températures voisines de 2000°.

(A suivre).

Les mesures thermométriques et la détermination des points de fusion et d'ébullition, par M. J. M. CRAFTS.

(Voir la première partie, t. 30, p. 196).

Préparation des thermomètres. — Il résulte de ces données

qu'un thermomètre destiné aux expériences ordinaires entre zéro et 360° doit être chauffé pendant une semaine ou dix jours dans le mercure bouillant sur toute la longueur de la tige, et seulement après cette opération on doit fixer les points 100 et zéro et faire la graduation, qui aura alors une valeur permanente.

Un traitement analogue prépare un thermomètre étalon pour servir à des températures de zéro à 100 degrés. On le chauffe pendant plusieurs semaines à 100 degrés sur toute sa longueur ou bien on arrive plus vite au même résultat en le chauffant dans toute sa longueur pendant un ou deux jours dans l'essence de térébenthine à environ 156 degrés, et pendant quatre jours ou une semaine à 100 degrés.

Les thermomètres ne doivent en aucun cas être chauffés au contact de l'eau, et l'on se sert très commodément de vases en métal; ces vases, fermés hermétiquement et portant dans la couvercle un tube bouché à son extrémité inférieure, sont munis de condensateurs, de sorte que l'évaporation des liquides soit empêchée; ils peuvent fonctionner pendant des mois sans exiger de soins.

Corrections pour transformer les indications d'un thermomètre à mercure en degrés du thermomètre à hydrogène. — Chaque thermomètre à mercure a sa marche individuelle, mais, d'après Regnault, on distingue deux catégories suivant que le verre contient de l'oxyde de plomb, ou qu'il est de verre ordinaire, et dans le tableau les colonnes A et B donnent les corrections de Regnault pour le cristal de Choisy-le-Roy à 34 0/0 d'oxyde de plomb et pour le verre ordinaire français.

Ni l'un ni l'autre de ces verres n'est employé à présent pour la fabrication des thermomètres. Le cristal, qui sert à Paris, contient environ 18 0/0 d'oxyde de plomb; le verre de soude allemand est exempt de plomb, mais il est beaucoup plus fusible que le verre ordinaire français. La colonne de corrections C a été établie par des expériences avec 14 thermomètres faits à Paris, et avec un thermomètre fait à Bonn.

	110°.	120°.	130°.	140°.	150°.	160°.	170°.	180°.	190°.	200°.	210°.	220°.
A	0,05	0,12	0,20	0,29	0,40	0,52	0,65	0,80	1,01	1,25	1,53	1,82
B	0,02	0,05	0,09	0,15	0,20	0,26	0,32	0,37	0,43	0,50	0,59	0,66
C	0,02	0,04	0,09	0,16	0,25	0,33	0,35	0,34	0,32	0,27	0,18	0,08
	230°.	240°.	250°.	260°.	270°.	280°.	290°.	300°.	310°.	320°.	330°.	
A	2,16	2,33	3,00	3,44	3,90	4,48	5,10	5,72	6,43	7,23	8,22	
B	0,15	0,40	0,65	0,90	0,98	0,82	0,50	1,03	1,43	1,80	2,10	
C	0,02	0,14	0,26	0,39	0,50	0,63	0,88	1,21	1,60	2,03	2,48	

Ces corrections avec leur signe + ou — sont à ajouter aux nombres de degrés observés sur un thermomètre à mercure pour avoir la vraie température indiquée par un thermomètre à hydrogène. — Si l'on compare les courbes, qui représentent la marche de chaque thermomètre, avec la courbe moyenne (C) on voit des écarts se prononcer à des températures croissantes, mais les plus grandes différences trouvées sont de 0°,3 à 200 degrés; 0°,5 à 300 degrés et 0°,8 à 330 degrés. Ces chiffres représentent les erreurs extrêmes que l'on commet en se servant de la colonne C pour corriger les observations faites avec les thermomètres le plus en usage à Paris. Le thermomètre allemand n'était pas de ceux qui ont donné les plus grands écarts, de sorte que la table de corrections sert également pour ces instruments, mais des expériences faites avec plusieurs thermomètres allemands font croire qu'une courbe de corrections un peu moins élevées représenterait mieux leur marche moyenne.

Thermomètre à échelle limitée. — Il est très difficile, dans les expériences ordinaires, de chauffer toute la tige d'un long thermomètre; et sans des précautions extraordinaires la correction pour la partie de la tige non chauffée est illusoire. Depuis quelques années on a tourné la difficulté en employant des thermo-

mètres à courte échelle (1); un réservoir soufflé dans la tige contient le mercure correspondant à la partie de l'échelle que l'on veut supprimer, et la longueur totale du thermomètre se trouve réduite à environ 15^{cm}.

Cette construction particulière introduit quelques inconvénients qui diminuent l'utilité de ces instruments, et il est très important d'améliorer la fabrication de cette espèce de thermomètres parce qu'ils sont les seuls qui doivent être employés pour des mesures précises.

Premièrement : l'élévation du point zéro est particulièrement nuisible dans ces thermomètres, parce que le mercure, à zéro, monte dans le réservoir intermédiaire, et l'observation du zéro devient impossible. L'élévation du zéro est empêchée par le traitement à température élevée décrit plus haut, qui doit être appliqué avant la graduation.

Deuxièmement : les déterminations des points fixes, qui limitent l'échelle (200° et 300° par exemple) n'offrent pas les mêmes garanties d'une grande précision que dans le cas de la détermination des points zéro et 100. Quand l'opération est faite par le fabricant par comparaison dans un bain d'huile avec un thermomètre étalon, on trouve souvent des erreurs de 5 degrés, et quelquefois elles sont bien plus fortes. Le seul expédient, qui apporte un remède à ces inexactitudes, ou qui suffit pour les contrôler facilement, consiste à employer un procédé semblable à celui qui fixe les points 100 et zéro par la fusion de la glace et par l'ébullition de l'eau. Je n'ai pas trouvé des points de fusion à hautes températures suffisamment bien définis pour servir à cet usage, mais on réussit bien en employant les points d'ébullition de substances pures, comme on emploie celui de l'eau. Geissler avait fait un véritable progrès en choisissant le point d'ébullition de la naphthaline pour fixer une température voisine de 218 degrés, qui, jointe au point 100 degrés, donne une échelle utile, mais il ne paraît pas avoir fait sa détermination avec le thermomètre à air. La température qu'il donne est environ de 1 degré trop bas, et ses thermomètres ont à peu près cette erreur à 218 degrés.

Après avoir examiné un grand nombre de substances qui pou-

(1) Les thermomètres de ce genre faits à Paris donnent le zéro et des températures commençant avec 10, 20, 100, 150, degrés, etc. En Allemagne, est très répandu l'usage de thermomètres, qui ont la boule partiellement vide, et qui donnent seulement les températures au-dessus de 98 degrés.

vaient servir à fixer des températures entre 150° et 360°, on n'en a trouvé que deux qui réunissaient les qualités nécessaires : la naphthaline et la benzophénone.

Les détails sur la préparation, la purification et la stabilité de ces corps seront donnés ailleurs, aussi bien que la description des expériences avec le thermomètre à air pour fixer leurs points d'ébullition sous des pressions variant de 85 ^{mm.} à 1800 ^{mm.}.

Il suffit de donner ici un tableau de leurs points d'ébullition sous les pressions atmosphériques et de dire que la naphthaline du commerce ne varie plus de 0°,1 dans son point d'ébullition quand elle a été purifiée par une méthode quelconque (un procédé chimique, distillation fractionnée ou mieux encore cristallisation fractionnée), jusqu'à ce que la substance fonde à 79°,9 — 79°,6. La même chose est vraie pour la benzophénone (1) préparée par l'oxychlorure de carbone, quand son point de fusion est amené par une purification convenable à 48° — 47°,7. On voit que des limites considérables peuvent être tolérées dans les points de fusion sans que le point d'ébullition change, ou, en d'autres mots, les impuretés font varier plus vite le point de fusion que le point d'ébullition ; et cette qualité, qui donne un moyen sûr de reconnaître la pureté, est indispensable pour l'usage en question. On a été obligé de rejeter le diphenylméthane et d'autres substances parce qu'elles ne remplissaient pas cette condition.

Le tableau suivant donne les points d'ébullition de la naphthaline et de la benzophénone, sous diverses pressions atmosphériques évaluées en millimètres (le mercure réduit à zéro).

(1) Friedel, Crafts et Ador. (Comptes rendus, t. LXXXV, p. 672.) On obtient facilement 100 grammes par heure et le produit brut est presque pur si l'on a soin d'employer de la benzine fondant au-dessus de 4°.5.

Naphtaline		Benzophénone	
Température.	Millimètres.	Température.	Millimètres.
215,7	730,39	303,7	733,95
215,8	722,05	303,8	724,77
215,9	723,69	303,9	726,29
216,0	725,31	304,0	727,80
216,1	727,00	304,1	729,33
216,2	728,15	304,2	730,86
216,3	730,31	304,3	732,81
216,4	731,08	304,4	733,92
216,5	733,63	304,5	735,45
216,6	735,32	304,6	736,98
216,7	736,90	304,7	738,52
216,8	738,67	304,8	740,06
216,9	740,35	304,9	741,60
217,0	742,03	305,0	743,14
217,1	743,72	305,1	744,69
217,2	745,41	305,2	746,24
217,3	747,10	305,3	747,79
217,4	748,80	305,4	749,36
217,5	750,50	305,5	750,91
217,6	752,20	305,6	752,47
217,8	753,90	305,7	754,03
217,9	755,31	305,8	755,60
218,0	759,02	305,9	757,17
218,1	760,74	306,0	758,74
218,2	762,46	306,1	760,32
218,3	764,18	306,2	761,90
218,4	765,91	306,3	763,48
218,5	767,63	306,4	765,06

Des vases en cuivre à double paroi, renfermant environ 150 grammes de naphtaline ou de benzophénone, servent à graduer ou à vérifier les thermomètres. Ils ont une longueur d'environ 45 cm., et pour des thermomètres plus longs, on doit chauffer la partie de la tige qui sort de l'appareil dans un cylindre également chauffé par les vapeurs d'une de ces substances. Pour empêcher la radiation, les vases sont entourés d'une couche de plâtre de 2 à 3 cm. d'épaisseur. Les thermomètres ne sont pas plongés directement dans les vapeurs, mais ils sont introduits dans un mince tube en cuivre fermé à l'extrémité inférieure, fixé dans le couvercle, et descendant jusqu'au niveau du liquide. On

doit chauffer toute la colonne de mercure. L'appareil est fermé hermétiquement, et il peut communiquer par un tuyau en plomb, soit avec l'atmosphère, soit avec un réservoir à pression déterminée, afin de faire varier à volonté la température de l'ébullition (1).

Si les températures 100 et 218 ou 218 et 306 ont été fixées avec ces appareils, les corrections pour faire accorder cette échelle avec celle du thermomètre à air ne sont plus les mêmes que pour un thermomètre ordinaire; mais on peut les calculer pour un intervalle quelconque d'après les données déterminées pour l'échelle ordinaire.

Table de corrections pour transformer les indications d'un thermomètre à mercure à échelle limitée en degrés du thermomètre à hydrogène.

Corrections à ajouter (à retrancher en cas de signe —) aux degrés d'une échelle dont les points 100 et 218 degrés ont été fixés par l'ébullition de l'eau et de la naphthaline.

100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	218	220	230
0,00	0,01	0,02	0,07	0,13	0,21	0,28	0,29	0,28	0,25	0,19	0,09	0,00	0,02	0,12

Corrections à ajouter aux degrés d'une échelle dont les points 218 degrés et 306 degrés ont été fixés par l'ébullition de la naphthaline et de la benzophénone.

210	218	220	230	240	250	260	270	280	290	300	306	310	320
—	0,00	0,02	0,03	0,15	0,21	0,26	0,33	0,37	0,30	0,15	0,00	0,06	0,31

(1) Quand l'appareil est disposé pour faire varier la pression, on peut s'en servir pour corriger les indications des thermomètres par une opération bien moins laborieuse que le calibrage, et qui donne immédiatement les corrections pour faire accorder leurs échelles avec celle du thermomètre à gaz. Une table de tensions de vapeur de degré en degré, entre 150 et 350 degrés sera donnée pour la naphthaline et pour la benzophénone, et il suffira de faire bouillir les substances sous les pressions correspondantes pour avoir les températures du thermomètre à gaz. Une série d'expériences de 5 en 5 ou de 10 en 10 degrés

On doit graduer ou vérifier les thermomètres à échelle limitée en observant d'abord la température supérieure, et il est bon de chauffer pendant quelques heures à cette température afin d'éviter un déplacement notable du point zéro pendant la graduation. Pour une vérification très précise on devrait prendre la position du zéro après chaque observation et en tenir compte comme pour les thermomètres ordinaires.

On peut remarquer que ces corrections sont très faibles, comparées à celles qu'il faut apporter à l'échelle ordinaire. Elles sont presque identiques pour tous les thermomètres, et si l'on prend les points fixes plus rapprochés, de 50 en 50 degrés par exemple, les corrections sont tellement petites, qu'aucune série d'observations qu'on a faites avec le thermomètre à air, ne permet de les établir avec certitude. On peut admettre que des thermomètres à mercure à échelle limitée marchent tous d'accord dans les limites des erreurs d'observation.

La volatilisation du mercure (1). — Dans un thermomètre bien privé d'air, ce phénomène peut être observé à 100 degrés, quand on chauffe toute la colonne de mercure dans un appareil à ébullition. Si toute autre cause de variation est écartée, on voit, avec une bonne lunette, la colonne descendre de minute en minute, et, après un quart d'heure, la variation est de 1 à 2 centièmes de degré. A de hautes températures la volatilisation est beaucoup plus rapide. Elle est sensible, dans des expériences qui durent plusieurs jours, quand le mercure est chauffé seulement à 10 ou 20 degrés plus haut que la température de la chambre. La descente de la colonne de mercure ne constitue pas une erreur, si la position du zéro est observée après chaque mesure. Les thermomètres renfermant de l'air sont moins exposés à ce phénomène, mais, même dans ce cas, quand toute la colonne est chauffée à 250 degrés ou au-dessus, on remarque des variations de quelques dixièmes de degré après une demi-heure.

donne le moyen d'établir les corrections pour toute l'échelle. L'opération peut être faite en même temps avec 6 thermomètres et contrôlée par des thermomètres étalons. Des essais sont commencés dans le but d'employer la benzine au même usage pour les températures entre 30 et 85 degrés.

(1) Ce phénomène a été remarqué par tous les observateurs en thermométrie et il y a même quelques publications qui en font mention, mais il a été quelquefois négligé dans des mesures de précision et on ne l'a pas noté comme cause possible d'erreurs dans des expériences à hautes températures avec des thermomètres ouverts.

La pureté du mercure. — Si le mercure qui remplit le thermomètre n'a pas été bien purifié, ou s'il n'a pas été bouilli assez longtemps pour enlever complètement tout l'air adhérent aux parois de la boule et de la tige, la colonne se divise, surtout après un usage un peu prolongé à de hautes températures, par suite de la formation d'une bulle d'air. Même si l'on chasse cette bulle dans le réservoir supérieur, une autre a une tendance à se former au même endroit, et un tel thermomètre doit être rejeté. Dans le cas où l'on désire laisser de l'air dans le réservoir supérieur, l'instrument doit subir le même traitement qu'un thermomètre purgé d'air; c'est-à-dire, qu'on doit bien faire bouillir le mercure, et il y a un avantage à faire l'ébullition sous pression réduite. Les observations sur les thermomètres et les baromètres font croire qu'une couche d'air ou d'humidité laissée sur les parois de verre agit comme un canal, et on voit avec de tels instruments un passage d'air ou d'humidité qui n'a pas lieu avec des instruments convenablement préparés.

Suivant l'excellence de la fabrication des thermomètres on peut observer toutes les nuances entre des instruments à prix peu élevé, qui ne supportent pas un seul échauffement de quelques minutes à 200 degrés sans avoir la colonne divisée, et entre ceux qui peuvent être chauffés pendant dix jours à 355 degrés sans dégager la moindre bulle d'air.

Ce dernier cas est arrivé avec 4 thermomètres sur 8, chauffés onze jours à 355 degrés.

La préparation préliminaire des thermomètres, qui a été décrite plus haut, révèle des défauts de ce genre, et fait écarter les mauvais instruments.

La cause de la formation de bulles d'air dans les thermomètres. — M. Wiebe (*Metronomische Beitræge* numéro 3) a répété et confirmé mes expériences sur la diminution du coefficient de dilatation du verre, qui accompagne une contraction permanente de l'ampoule. Il a publié des observations intéressantes sur le rapport entre ces deux phénomènes, observations qui se trouvent d'accord avec les résultats principaux de mes expériences; mais il ne trouve pas que l'élévation permanente du zéro puisse être regardée comme due principalement aux causes que j'ai assignées, et il suppose qu'une perte de gaz pourrait contribuer essentiellement à la contraction du verre.

M. Wiebe invoque les expériences de M. Dumas, de M. Loc-

kyer et de M. Miller, qui ont trouvé que plusieurs métaux et le phosphore dégagent un gaz, quand ils sont fortement chauffés dans le vide. On pourrait objecter que ces expériences perdraient considérablement de leur valeur s'il fallait admettre que le verre ou la porcelaine sont semblables aux métaux sous ce rapport, parce qu'on a employé des vases faits de ces substances; mais supposons qu'une contraction soit réellement produite par le dégagement d'un gaz qui remplit les espaces intermoléculaires du verre, et calculons sa valeur probable dans le cas qui nous intéresse, en prenant les données nécessaires dans les expériences connues sur le palladium. C'est seulement avec ce métal que le phénomène a été étudié relativement à la contraction d'un corps solide, mais on peut ajouter que les chiffres seraient six ou huit fois plus favorables à l'hypothèse de M. Wiebe, s'ils étaient basés sur la dissolution de l'acide chlorhydrique ou de l'ammoniaque dans l'eau.

M. Wiebe ne donne pas de mesures de la quantité de gaz qui sépare la colonne de mercure dans ses thermomètres; mais on peut la mesurer, quand le mercure n'entre pas en ébullition, et je prendrai la quantité la plus forte que j'ai observée.

Pendant une élévation du zéro de 17 degrés, on a observé le dégagement d'une bulle de gaz, qui remplissait l'espace de 1,35 degré. Ainsi, pendant une contraction de la boule du thermomètre équivalant à 0,0026 du volume total du mercure, volume qu'on prendra comme unité, il s'est dégagé une quantité de gaz équivalant à 0,00021 volume. Prenons des quantités déterminées sur un thermomètre destiné à mesurer la chaleur spécifique, et admettons que les parois de la boule qui dégagent le gaz aient de 0,2 de volume comparé avec celui du mercure. Admettons aussi que la moitié seulement du gaz se dégage dans l'intérieur du thermomètre. Admettons que la contraction du palladium soit proportionnelle à la quantité d'hydrogène dégagée (elle est en réalité plus faible pour de petits volumes d'hydrogène), et que les chiffres connus soient applicables à la contraction du verre, on trouve que la diminution du volume de 1,0026 à 1,0000 serait accompagnée par la mise en liberté de plus de 15 volumes de gaz. Divisons ce chiffre par 2 et par 5 pour exprimer la moitié du gaz dégagé par les parois de la bulle, et on arrive à 1,5 volume de gaz, qui seraient dégagés si la contraction des parois de la bulle dans la proportion de 1,0026 à 1,0000 était due

uniquement à la perte d'une matière gazeuse. La quantité de gaz que j'ai observée dans l'expérience la plus favorable à la théorie de M. Wiebe est 7,000 fois plus petite que celle exigée par les calculs.

Il est à noter que si le verre dégageait un gaz dans des proportions qui pussent être comparées à celles observées avec quelques métaux, la pression serait appréciable dans l'intérieur d'un thermomètre avec réservoir supérieur, et elle pourrait monter à quelques centaines d'atmosphères dans des thermomètres sans réservoir, quand, par suite d'une élévation de température, la partie libre de la tige correspond à un espace d'environ 50 degrés.

Il me paraît inutile de discuter jusqu'à quel point on pourrait combler l'énorme lacune entre la théorie et les observations par des spéculations sur le volume probable qu'aurait un autre gaz, ayant, par exemple, la densité de l'oxygène liquéfié. Elles seraient de nature à retrancher tout au plus une décimale du chiffre 7,000.

Il ne me semble pas non plus que l'on puisse attribuer au verre des propriétés différentes, quand on le chauffe à 375 degrés, comme dans les expériences de M. Wiebe, ou à 355 degrés comme dans les miennes.

Influence de la pression sur le thermomètre. — M. Mills a fait la série d'expériences la plus complète sur le rapport entre la pression et l'élévation du mercure produite par la compression du réservoir d'un thermomètre. Il le trouve constant : un thermomètre montrait une élévation de 0°,106 pour chaque atmosphère de pression dans une série d'expériences allant à 133 atmosphères.

L'effet d'une atmosphère de pression est, en moyenne, suivant M. Mills, environ 0°,2 d'élévation, mais ce facteur doit être déterminé pour chaque thermomètre. Il paraît être en proportion inverse de l'épaisseur du verre, mais il dépend aussi de la forme de la boule, et il est évident qu'un défaut de symétrie de forme pourrait augmenter très notablement la compressibilité d'un thermomètre.

On voit, d'après ces chiffres, que les changements de pression barométrique seraient ordinairement négligeables, mais on est souvent obligé de tenir compte des différences de pression qui dépendent de la position horizontale ou verticale de la colonne de mercure dans la tige d'un long thermomètre, et les variations du point zéro, ou mieux encore celles du point 100 degrés,

qui résultent d'un changement de position du thermomètre, peuvent servir à calculer approximativement la constante de compressibilité de l'instrument.

Ce facteur ne doit pas être négligé sans des déterminations exactes sous pression diminuée, quand le thermomètre plonge directement dans les vapeurs, et il est souvent préférable d'introduire le thermomètre dans un tube fermé à son extrémité inférieure et communiquant avec l'atmosphère.

Pour un autre motif, il est avantageux d'enfermer le thermomètre dans un tube excessivement mince (comme ceux qui servent à faire les tiges d'aréomètres) pour empêcher que la couleur noire des divisions ne soit enlevée par des substances en ébullition. La sensibilité du thermomètre n'est pas beaucoup diminuée quand le tube est mince et de petit diamètre, et qu'il contient un peu de mercure; et des thermomètres ainsi disposés sont plus sensibles que les thermomètres allemands, qui ont une partie de la boule en verre très épais à la jonction du tube extérieur.

La distillation. — Les erreurs dans la détermination d'un point d'ébullition résultent le plus souvent d'une opération trop hâtive quand les précautions relatives à l'emploi du thermomètre à mercure ont été observées. Quand même, toute la tige est plongée dans les vapeurs, il faut distiller pendant 5 ou 10 minutes avant que la tige prenne bien la température de son enceinte, et l'appareil, pendant ce temps, doit être disposé de manière à faire refluer le liquide condensé. Non seulement la tige ne prend pas très vite la température, mais aussi le liquide condensé sur la partie supérieure de la tige refroidit très notablement la boule au commencement d'une distillation. Dans des conditions favorables, on obtient, à 1 ou 2 dixièmes de degré près, les mêmes résultats à hautes températures avec un appareil ordinaire en verre, ou avec un vase de Regnault à double paroi. A 100 degrés, ou au dessous, l'accord est plus grand.

Le point de fusion. — Quand la quantité de substance le permet, il est préférable de plonger le thermomètre dans la matière fondue, afin d'observer les changements de température pendant la solidification complète.

Quand la quantité de substance est petite, on est obligé de l'enfermer dans un tube capillaire attaché au thermomètre. On chauffe lentement dans un bain d'acide sulfurique (ou dans un

bain de paraffine anglaise (1) pour les températures supérieures à 300 °).

Une modification de ce procédé, qui consiste à chauffer le thermomètre et le tube capillaire dans une éprouvette plongée dans le liquide et servant comme bain d'air, n'est pas à recommander; on n'a qu'à chauffer de la même manière deux thermomètres ayant des réservoirs de capacité différente pour se convaincre que le plus grand est ordinairement en retard sur l'autre; et, à plus forte raison, on doit conclure que le thermomètre ne peut pas marquer la vraie température d'un tube capillaire chauffé avec lui dans un bain d'air à températures rapidement croissantes.

Sur l'apparition de l'acide nitreux dans l'évaporation de l'eau ;
par M. A. SCHEURER-KESTNER.

En lisant dans le *Bulletin* (t. 38, p. 500), la note de M. Warington, concernant l'apparition de l'acide nitreux dans l'évaporation de l'eau, j'ai pensé qu'il ne serait pas indifférent de rappeler que Schœnbein avait déjà fait cette remarque il y a bien des années. (*Répertoire de chimie pure*, t. V, p. 190; 1863.)

Au nombre des expériences que l'ingénieux professeur de Bâle a faites devant moi, il s'en trouve une bien saisissante. Il prenait du papier-filtre qu'il coupait en deux parties. L'une des moitiés était baignée dans de l'eau exempte de composés nitreux, puis séchée à l'air, étendue sur un fil. Après la dessiccation, le morceau de papier qui avait été mouillé et séché donnait la réaction des composés nitrés, tandis que l'autre moitié ne la donnait pas.

Il faut avoir soin de choisir du papier qui soit exempt de ces composés, ce qui, d'après Schœnbein, est assez facile.

Sur le poids atomique du didyme; par M. P.-T. CLÈVE.

Dans un mémoire récent, j'ai communiqué à la Société chimique le résultat de mes recherches sur le poids atomique du lanthane (t. 39, p. 151). Depuis cette époque, je me suis occupé également de la détermination du poids atomique du didyme, en utilisant comme matières premières les fractions I-V mentionnées dans mon travail sur le poids atomique du lanthane (t. 39, p. 151). Ces oxydes (en tout 38 grammes), de poids atomique

(1). En distillant la partie la plus volatile, on peut se procurer de la paraffine parfaitement limpide qui entre en ébullition active au-dessus de 370 degrés.

142, 99 — 142, 84, ont été fractionnés plusieurs fois par l'acide oxalique, puis par l'ammoniaque étendue. Finalement, j'ai obtenu un oxyde dont le radical possédait un poids atomique constant, et j'ai effectué avec cet oxyde les déterminations de la série A. Comme contrôle, j'ai isolé, par voie de fractionnement au moyen de l'ammoniaque, le didyme contenu dans la première grande fraction (*loco citato*). Cette fraction était riche en yttria et surtout en terbina, oxydes qu'on a séparés au moyen du sulfate potassique; elle renfermait également du lanthane, dont l'oxyde a été séparé par l'acide oxalique. Les oxydes qui restaient après l'élimination de l'yttria et du lanthane ont été séparés, par une série de précipitations partielles, en un oxyde à poids atomique $R'' = 150$, présentant les caractères de l'oxyde de samarium, et en oxyde de didyme presque pur. C'est avec ce dernier oxyde qu'on a effectué les déterminations de la série B.

Voici les résultats fournis par les deux séries :

N ^o des fractions	Di ² O ³	Di ² O ³ , 3SO ³	DiO ³ en centièmes dans Di ² O ³ , 3SO ³	Poids atomique (SO ³ =80)
SÉRIE A.				
I	0,9947	1,7121	58,088	142,31
	0,9147	1,5740	58,113	142,19
	0,8462	1,4081	58,047	142,03
II	1,1123	1,9145	58,099	142,39
	1,0181	1,7522	58,104	142,42
	0,9840	1,6937	58,093	142,38
III	0,9754	1,6787	58,104	142,42
	0,7952	1,3696	58,103	142,42
	0,9293	1,5791	58,070	142,19
IV	0,8774	1,5107	58,079	142,25
SÉRIE B.				
I	0,5816	1,0006	58,125	142,57
II	0,9784	1,6842	58,093	142,35
	0,6794	1,1696	58,088	142,31
	1,3108	2,2557	58,111	142,47
III	0,5895	1,0151	58,056	142,10
	1,6990	2,9244	58,097	142,38
IV	0,9057	1,5600	58,057	142,10

La série A donne, en moyenne, 58,0905 % de Di²O³ dans le sulfate, et la série B, 58,0895 %. En admettant pour SO³ le nombre 80, on arrive, dans les deux séries, à la valeur moyenne Di = 142, 83.

Je considère les nombres de la série A comme plus exacts, car

l'oxyde de didyme qui a servi à les obtenir était plus pur. Les déterminations de la série B n'ont été effectuées qu'à titre de contrôle.

D'après les dix déterminations de la série A, la proportion centésimale de Di^2O^3 contenue dans le sulfate est égale à :

$$58,0905 \pm 0,0043.$$

En admettant pour l'oxygène le nombre $15,9633 \pm 0,0035$, et pour le soufre le nombre $31,984 \pm 0,012$, on obtient pour le didyme :

$$\text{Di} = 142,124 \pm 0,0326.$$

Ce nombre est tellement voisin de 142, qu'on ne doit pas hésiter à l'admettre pour le poids atomique le plus probable du didyme, d'autant plus que la méthode employée tend à fournir un chiffre trop élevé. Le nombre 142 s'écarte notablement, il est vrai, des poids atomiques plus élevés obtenus par divers chimistes dans ces dernières années, et surtout du nombre 147 que j'ai trouvé moi-même en 1874; mais ces résultats plus élevés s'expliquent facilement par la présence, dans le didyme, du samarium, élément inconnu à cette époque.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur le chlorure de chaux et le chlorure de lithine ;
par M. C. MRAUT (1)

Le but de l'auteur est de démontrer que le chlorure de chaux est un mélange renfermant du chlorure de calcium. Il combat notamment l'opinion de M. Odling, qui envisage le chlorure de chaux comme une combinaison mixte $\text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{ClO} \end{smallmatrix}$, en montrant que la constitution de ce produit n'est pas liée à la présence d'un métal polyatomique.

La potasse et la soude pulvérisées absorbent le chlore pour donner de l'hypochlorite, mais même à 0° il y a toujours produc-

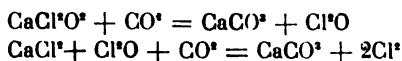
1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 214, p. 351 à 360.

tion de chlorate, et un excès de chlore détruit les propriétés décolorantes du mélange en transformant l'hypochlorite en chlorate. Par contre, la *lithine* se comporte comme la chaux.

L'hydrate de lithine LiOH fondu et pulvérisé n'absorbe le chlore qu'avec une grande lenteur (1 % après 4 heures $\frac{1}{2}$), mais quand il renferme un peu d'eau, par exemple 1,4 %, l'absorption est beaucoup plus rapide et atteint 64,4 à 72, 5 % du poids de la lithine. Le produit renferme 31,3-38,1 % de chlore actif; l'écart avec la théorie, soit 38,4-41,2 %, ne tient pas à la présence du chlorate.

Le chlorure de lithine est décomposé par l'acide carbonique comme le chlorure de chaux, et la lithine se comporte comme la chaux à l'égard du chlore, avec cette différence que l'absorption du chlore qui cesse quand 3 molécules de chaux ont absorbé 4 atomes de chlore, n'a déjà plus lieu lorsque 4 molécules LiOH ont absorbé Cl^2 .

La décomposition du chlorure de chaux par l'acide carbonique peut s'expliquer par les réactions



C'est ce que l'auteur a vérifié directement en traitant un mélange de chlorure de calcium et de chaux par un courant d'acide hypochloreux, puis d'acide carbonique. Le mélange qui renfermait primitivement 64,66 de chlore et 100 p. de chaux ne contenait plus que 16 de chlore après l'expérience. ED. W.

Sur les aluminates de baryum; par M. E. BECKMANN (1)

Aluminate dibarytique $\text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{BaO}, 5\text{H}^2\text{O}$. — Une solution étendue et chaude d'alun est sursaturée par l'ammoniaque; l'alumine ainsi précipitée est lavée à l'eau chaude, puis traitée par un excès d'eau de baryte à l'ébullition; le liquide est ensuite filtré chaud et maintenu à l'ébullition dans un ballon. Lorsque la solution est suffisamment concentrée, il se fait un dépôt de cristaux tricliniques, lavés à l'eau chaude et séchés à l'air, ont la composition d'un aluminate dibarytique. Le corps ainsi obtenu est insipide; il est presque insoluble dans l'eau froide, soluble dans 20 parties d'eau bouillante; l'alcool le précipite de ses solutions.

(1) *Journal für praktische Chemie* (2) t. 26, p. 385.

Sous l'action de la chaleur, l'aluminate dibarytique se déshydrate lentement sans fondre : il perd 3 molécules d'eau à 155°, la 4^e molécule à 300°, et retient la dernière jusqu'au rouge.

Lorsqu'on traite par un courant d'acide carbonique une solution diluée d'aluminate dibarytique, il se fait un précipité qui renferme toute l'alumine et la presque totalité de la baryte : ce précipité est amorphe si l'on opère à la température ordinaire ; il est formé d'aiguilles microscopiques si l'on opère à l'ébullition. A l'état sec, l'aluminate dibarytique n'est pas altéré par l'acide carbonique à la température ordinaire ; au rouge, il en fixe une molécule.

Aluminate monobarytique $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{BaO}, 6\text{H}_2\text{O}$. — On fait bouillir avec de l'eau l'aluminate dibarytique préalablement traité au rouge par l'acide carbonique : la solution ainsi obtenue laisse déposer l'aluminate monobarytique par l'addition d'un égal volume d'alcool, ou bien par évaporation spontanée à une température de 15-40°. On peut aussi abandonner simplement à 15-40° une solution concentrée d'aluminate dibarytique : il se précipite à la longue un mélange d'aluminate monobarytique et d'hydrate de baryum. L'aluminate monobarytique est une poudre blanche, formée de prismes microscopiques presque insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante. Il perd 3 molécules d'eau à 110°, la 4^e à 130°, la 5^e à 220°, et retient la 6^e jusqu'au rouge.

L'acide carbonique précipite de ses solutions chaudes des aiguilles renfermant toute l'alumine et la presque totalité de la baryte ; il est sans action sur la substance sèche.

Aluminate tribarytique $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{BaO}, 11\text{H}_2\text{O}$. — On dissout 1 partie d'aluminate dibarytique et 10 parties d'hydrate de baryum dans 30 parties d'eau bouillante, on filtre et on maintient le liquide à l'ébullition dans un ballon : lorsque le liquide est convenablement concentré, il se dépose des cristaux ayant la composition de l'aluminate tribarytique. Ce corps est une poudre cristalline, de saveur brûlante, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans 15 parties d'eau bouillante. Il perd 4 molécules d'eau à 115°, une cinquième à 150°, 3 autres à 165°, et retient encore 2 molécules d'eau à 255°. L'acide carbonique produit dans ses solutions chaudes un précipité cristallin renfermant toute l'alumine et la presque totalité de la baryte. Au rouge, l'aluminate tribarytique fixe 2 molécules d'acide carbonique. AD. F.

Combinaisons de l'alumine avec la baryte et les sels de baryum ; par M. E. BECKMANN (1).

$\text{Al}^2\text{O}^3.\text{BaO}.3\text{BaCl}^2.6\text{H}^2\text{O}$. — On obtient cette combinaison, soit en ajoutant du chlorure d'aluminium à de l'eau de baryte jusqu'à trouble persistant et en faisant bouillir, soit en ajoutant du chlorure de baryum à des solutions moyennement concentrées d'aluminate dibarytique ou d'aluminate monobarytique. Ce corps se présente en cristaux microscopiques appartenant au système orthorhombique, doués d'un éclat vitreux ; il est à peine soluble dans l'eau froide et se dissout dans six fois son poids d'eau bouillante ; l'alcool le précipite de ses solutions aqueuses. Sous l'action de la chaleur, il perd son eau de cristallisation, dont il retient encore une molécule à 260° .

$\text{Al}^2\text{O}^3.\text{BaO}.\text{BaCl}^2.11\text{H}^2\text{O}$. — Ce corps se dépose par la concentration des eaux-mères de la combinaison précédente ; on l'obtient encore en traitant l'aluminate dibarytique par l'acide carbonique à température élevée, reprenant par l'eau, et additionnant la solution de chlorure de baryum. Il se présente en tables hexagonales microscopiques, très peu solubles dans l'eau froide, solubles dans six fois leur poids d'eau bouillante. Sous l'action de la chaleur, il perd son eau de cristallisation dont il retient encore une molécule à 250° .

$\text{Al}^2\text{O}^3.\text{BaO}.\text{BaBr}^2.11\text{H}^2\text{O}$. — On fait bouillir une solution de 1 molécule d'aluminate dibarytique et de 6 molécules de bromure de baryum : il se dépose des tables microscopiques hexagonales, à éclat soyeux, ayant cette composition. Ce corps retient 1 molécule d'eau à 250° .

$\text{Al}^2\text{O}^3.\text{BaO}.\text{BaI}^2.11\text{H}^2\text{O}$. — On fait bouillir une solution de 1 molécule d'aluminate dibarytique et de 8 molécules d'iodure de baryum : il se dépose des lamelles hexagonales microscopiques répondant à cette formule. Cette combinaison retient 1 molécule d'eau à 260° .

Outre les corps précédents, l'auteur a obtenu d'autres combinaisons de l'alumine avec les sels haloïdes de baryum ; il a également constaté que l'aluminate dibarytique se combine avec le nitrate de baryum ; il n'a pas encore établi la formule des divers composés ainsi formés.

AD. F.

(1) *Journal für praktische Chemie* (2) t. 26, p. 474.

Sur les fluorures et les oxyfluorures de molybdène;
par MM. F. MAURO et R. PANEBIANCO (1).

Dans l'intention de fixer les rapports existant entre le molybdène d'un côté et le groupe du niobium, du titane et le chrome, de l'autre, les auteurs ont étudié les combinaisons du type MoX^5 , MoX^4 , MoX^3 et MoX^2 .

En dissolvant de l'hydrate de bioxyde de molybdène dans une dissolution concentrée et bouillante de fluorhydrate de fluorure de potassium, il se forme un composé qui cristallise en lamelles d'un bleu verdâtre par le refroidissement de la liqueur. Ce corps a pour formule $\text{MoOF}^3, 2\text{KF}^1, \text{H}^2\text{O}$; il correspond au composé du niobium $\text{NbOF}^3, 2\text{KF}^1, \text{H}^2\text{O}$. Il se dissout en bleu dans les acides ; l'eau le décompose en donnant une dissolution d'un rouge brun. L'ammoniaque donne un précipité de bioxyde de molybdène, et la liqueur renferme de l'acide molybdique. Ce corps réduit le permanganate de potassium et les solutions ammoniacales d'argent.

A côté du corps cristallisant en lamelles bleu verdâtre, il s'en forme un autre qui se dépose au bout de quelque temps en lamelles violettes, de la couleur de l'alun de chrome. Il se produit dans ce cas une réaction analogue à la décomposition du tétrachlorure de molybdène :



Les dissolutions de ce corps violet donnent avec l'ammoniaque un précipité d'oxyde hydraté qui est redissous par un excès de réactif.

Si on dissout l'hydrate de bioxyde de molybdène dans une dissolution chaude et étendue de fluorhydrate de fluorure de potassium, on obtient une dissolution d'un rouge brun, qui laisse déposer par le refroidissement une poudre rouge-brun. On redissout cette substance dans l'eau ; après un repos prolongé, la dissolution fournit des cristaux d'un rouge brun qui paraissent appartenir au type MoX^4nA .

Si on remplace le fluorhydrate de fluorure de potassium par le composé ammoniacal correspondant, on obtient de magnifiques cristaux d'un rouge brun, doués d'un grand éclat ; leur composition leur assigne la formule MoX^4nA .

Lorsqu'on réduit le tungstate d'ammonium par l'étain et l'acide

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2509.

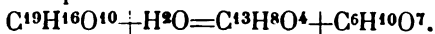
fluorhydrique, on obtient une liqueur fortement colorée, d'où se déposent, au bout de quelque temps, des cristaux jaunes doués d'un éclat métallique, qui rappellent le bronze de tungstène de Wöhler. Ces cristaux perdent leur éclat métallique au bout d'un certain temps et prennent une coloration bleue. Leur composition n'a pu encore être établie avec certitude.

G. DE B.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'acide euxanthique; par M. A. SPIEGEL (1).

Le dédoublement de l'acide euxanthique en euxanthone et composé réducteur de l'oxyde de cuivre, se représente d'après M. Baeyer par l'équation :



L'auteur a isolé le principe sucré $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^7$ et l'a identifié avec l'acide glycuronique de MM. Schmiedeberg et Meyer (t. 35, p. 85). Il effectue le dédoublement de l'acide euxanthique par l'acide sulfurique à 2 % dans des tubes scellés chauffés à 140°. Le contenu des tubes se prend par le refroidissement en une bouillie d'aiguilles jaunes d'euxanthone; la solution renferme l'anhydride glycuronique, que l'on obtient par l'évaporation en gros cristaux brunâtres. Après purification par le noir animal et nouvelle cristallisation, ce corps s'obtient en tables clinorhombiques incolores, limpides, fusibles à 167° en se décomposant. Elles ont pour composition $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^6$. Cet anhydride dissout le carbonate de baryum en donnant un sel de baryum incristallisable, d'où l'acide sulfurique sépare un acide sirupeux, incristallisable, évidemment l'acide glycuronique. Cet acide régénère très aisément l'anhydride; il suffit de le faire bouillir avec de l'eau et d'évaporer la solution. La solution de l'anhydride précipite le sous-acétate de plomb, mais non l'acétate neutre. Elle réduit les solutions alcalines de cuivre et d'argent. Elle est faiblement dextrogyre.

La forme des cristaux de l'anhydride établit son identité avec le corps de MM. Schmiedeberg et Meyer. Ces cristaux sont tabulaires suivant *p.*, l'inclinaison est de 82° 25' et le rapport des axes = 1, 289 : 1 : 1, 223.

La facilité avec laquelle l'acide glycuronique donne un anhydride

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1964.

lactonique rapproche ce dernier de la saccharine de M. Peligot (t. 35, p. 439, et 36, p. 226), étudiée par M. Scheibler (t. 36, p. 227). L'acide glycuronique peut être séparé de ses sels et ne se transforme qu'à chaud en anhydride, tandis que l'acide saccharinique se déshydrate déjà à froid. L'acide glycuronique $C^6H^{10}O^7$ est plus oxydé que l'acide saccharinique $C^6H^{12}O^6$, cependant ce dernier ne réduit pas la liqueur de Fehling ; le premier est évidemment un acide aldéhydique ou acétonique. Ils sont tous deux dextrogyres. L'anhydride glycuronique est doux ; la saccharine est amère.

Acide hamathionique. — Erdmann a déduit pour cet acide la formule $C^{14}H^{14}O^{12}SO^3$, d'après l'analyse d'un sel basique de plomb. La discussion de cette analyse montre que l'acide hamathionique qui se forme par l'action de SO^4H^2 sur l'acide euxanthique, représente l'éther sulfurique neutre de l'acide glycuronique $SO^2(C^6H^9O^7)^2$.

L'acide euxanthique est une combinaison d'euxanthone et d'acide glycuronique, à caractère acide comme ce dernier et tendant à donner un anhydride. Ses sels renferment $C^{19}H^{15}O^{10}M + H^2O$ ou plutôt $C^{19}H^{17}O^{11}M$; l'acide lui-même est réellement anhydride, soit $C^{19}H^{15}O^{10}$, ou *euxanthine*.

ED. W.

Sur la méthylarbutine ; par M. HUGO SCHIFF (1).

L'auteur a préparé la méthylarbutine en traitant l'arbutine par l'iodure de méthyle en présence de la potasse et d'alcool méthylique, afin de la comparer à celle obtenue synthétiquement par M. Michael en traitant la méthylhydroquinone par l'acétochlorhydrate (t. 37, p. 515). La méthylarbutine de l'auteur fond à 175-176°, d'une manière constante et se concrète à 130° ; celle de M. Michael fond à 168-169°. Quant à l'arbutine, elle fond à 187°. Son mélange avec la méthylarbutine présente des particularités remarquables. Un mélange à molécules égales commence à fondre à 150°, la partie restée solide fond à 163° et le reste à 180°. Après plusieurs fusions, le point de fusion se fixe à 162° ; le point de solidification, à 130°. Un mélange de 2 molécules de méthylarbutine et de 1 molécule d'arbutine fond finalement à 145-152°.

La méthylarbutine de l'auteur cristallise avec 1 molécule d'eau ; mais elle peut aussi être obtenue anhydre, notamment lorsqu'elle

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1841.

se dépose d'une solution sursaturée. Elle forme alors de petites lamelles réunies en agrégations sphéroïdales. Séchée vers 100°, elle reprend 1 molécule d'eau à l'air humide, mais elle la perd de nouveau à l'air sec.

La méthylarbutine est soluble dans l'alcool et dans l'alcool méthylique, très peu dans l'éther. Son identité avec celle de M. Michael est probable; néanmoins la constitution polyatomique du glucose rend possible une isomérisie. L'action de plusieurs molécules de potasse et d'iodure de méthyle sur l'arbutine ne donne pas d'autre produit que la méthylarbutine, fusible à 175-176°.

ED. W.

**Sur la constitution de l'eugénol; par MM. F. TIEMANN
et R. KRAAZ (1).**

L'eugénol renferme-t-il le groupement $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ou $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$. La première hypothèse a été mise en avant par MM. Erlenmeyer et Wassermann et semblait confirmée par les recherches de MM. Tiemann et Nagai. Plus tard, M. Erlenmeyer a soutenu la seconde opinion, qui a donné lieu à une controverse entre ce savant et M. Tiemann (voir t. 30, p. 319 et 321; 30, p. 39; 31, p. 84). Le présent mémoire a pour but de résoudre la question.

Acide propiohomoférulique :



On l'obtient en faisant bouillir 1 partie de vanilline avec 1 partie de propionate de sodium sec et 3 parties d'anhydride propionique. En précipitant par l'eau, on obtient une huile brune, qu'on fait bouillir avec l'eau, puisqu'on dissout dans l'éther. Après avoir enlevé l'excès de vanilline par le bisulfite de sodium, on agite la solution étherée avec du carbonate de sodium. L'acide propiohomoférulique libre cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles blanches, qui fondent à 128-129°. Il est insoluble dans l'eau et dans la ligroïne, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine.

La formation de cet acide mixte est un cas particulier de la production de l'acide cinnamique ou de ses homologues par l'aldéhyde benzoïque et l'anhydride acétique ou ses homologues, la vanilline étant de l'aldéhyde benzoïque parahydroxylée et méthoxylée. Chauffée avec un alcali, cet acide mixte se dédouble

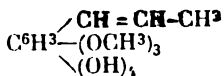
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2059 à 2069.

en acide propionique et acide homoférulique, qui est à l'acide cinnamique ce que la vanilline est à l'aldéhyde benzoïque. Une ébullition de quelques minutes avec de la soude étendue suffit pour produire ce dédoublement.

L'acide homoférulique $C^6H^3(CH=C(CH^3).CO^2H)_1(OCH^3)_3(OH)_4$, se dépose en aiguilles, lorsqu'on acidule la solution alcaline; on le purifie en passant par le sel de baryum. Il est insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante qui l'abandonne en tables rhombiques jaunâtres. Il fond à 167-168° et se concrète à 154° (l'acide férulique fond à 168-169°). Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans la benzine et le chloroforme, insoluble dans la ligroïne. L'acide sulfurique le colore en rouge; le chlorure ferrique produit dans sa solution alcoolique une coloration brune qui disparaît à chaud.

Le sel de baryum $(C^{12}H^{14}O^4)^2Ba$ est soluble et cristallise en aiguilles jaunes. Le sel ammoniacal précipite les sels d'argent, de cuivre, de plomb, de zinc; ce dernier précipité est en fines aiguilles blanches.

Dédoublement de l'acide homoférulique. — Cet acide distille en grande partie sans décomposition, à 240-300°, dans un courant de CO^2 . Distillé avec une quantité équivalente de chaux, il fournit une huile qui passe après rectification de 258 à 262°. Celle-ci présente la composition de l'eugénol et a évidemment pour constitution



mais ce produit se distingue de l'eugénol par plusieurs propriétés et il en constitue un isomère, l'*iso-eugénol*. Son odeur est analogue à celle de l'eugénol, quoique différente. Il distille à 258-262°, tandis que l'eugénol bout à 247-249°. Sa densité à 16° est égale à 1,080; celle de l'eugénol à 14° = 1,0708. L'action de la potasse, celle de l'acide sulfurique n'offrent pas de différence. Le chlorure ferrique colore l'eugénol en solution alcoolique, en bleu foncé, qui vire au rouge sale par l'addition d'ammoniaque. Avec l'*iso-eugénol*, on obtient une coloration vert-clair que l'ammoniaque fait passer au violet.

Tandis que l'eugénol s'altère rapidement après sa distillation, l'*iso-eugénol* se conserve sans altération.

Pour mieux caractériser ces deux isomères, les auteurs en ont comparé les dérivés benzoylés.

Le *benzoyléugénol*, décrit autrefois par M. Cahours, fond à 69-70° et non à 50-55°; il se dépose de sa solution alcoolique bouillante en cristaux plumeux; l'évaporation lente l'abandonne en cristaux volumineux, clinorhombiques, transparents et brillants. Il n'est pas décomposé par les alcalis bouillants, mais seulement par les alcalis en fusion. Traité par le bichromate de potassium et l'acide acétique, il fournit par combustion du groupe C^6H^5 , l'*acide benzoyle-vanillique* $C^6H^3(CO^2H)(OCH^3)(OC^7H^5O)$ qui cristallise en lamelles miroitantes, fusibles à 178°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Les alcalis bouillants dédoublent cet acide en acides benzoïque et vanillique.

Le *benzoyliso-eugénol* $C^6H^3(CH=CH-CH^3)(OCH^3)_1(OC^7H^5O)$, préparé comme le benzoyléugénol, par l'action du chlorure de benzoyle, cristallise dans l'alcool bouillant en cristaux jaunâtres, qui fondent à 159-160°.

L'iso-eugénol renfermant le groupe $CH=CH-CH^3$, il ne reste pour l'eugénol que la formule $C^6H^3(CH^2-CH=CH^2)_1(OCH^3)_3(OH)_4$. Peut-être pourra-t-on l'obtenir synthétiquement par l'action d'un éther allylique sur le gaïacol $C^6H^4(OH)_1(OCH^3)_2$, en présence de Al^2Cl^6 .

ED. W.

Sur quelques dérivés de l'acide homoférulique;

par MM. F. TIEMANN et R. KRAAZ (1).

Acide hydrohomoférulique



On chauffe l'acide homoférulique (*voir la note précédente*), avec de l'eau et un excès d'amalgame de sodium, puis on acidule et on fait cristalliser le produit dans l'eau bouillante. Cet acide est soluble dans l'alcool, la benzine, etc.; il fond à 114-115°. Son sel ammoniacal donne avec le nitrate d'argent un précipité altérable; avec le sulfate de cuivre, un précipité jaune-vert, qui devient vert-clair et cristallin à chaud.

Méthylhomoférulate de méthyle (diméthylhomocaféate de méthyle), $C^6H^3(CH=C(CH^3)-CO^2CH^3)(OCH^3)_2$. — On chauffe à 100°, avec de l'alcool méthylique, 1 molécule d'acide homoféru-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2070.

lique avec 2 molécules KHO et deux molécules CH_3I . On étend ensuite d'eau, on chasse l'alcool méthylique, on dissout l'huile qui se sépare dans l'éther, puis on évapore la solution étherée après l'avoir agitée avec de la potasse faible. Après cristallisation dans l'alcool aqueux, le produit se présente en lamelles brillantes, fusibles à 65-66°.

Acide méthylhomoférulique. — Obtenu par saponification de l'éther précédent, il cristallise dans l'eau bouillante en lamelles aiguës blanches, fusibles à 140-141°. Le sel d'argent $\text{C}^{12}\text{H}^{13}\text{AgO}_4$ est un précipité cristallisable dans l'eau bouillante; le sel de zinc se dépose en aiguilles feutrées, ainsi que le sel de plomb.

Acide méthylhydrohomoférulique ou *diméthylhydrohomoféique* $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{CO}_2\text{H})(\text{OCH})_2$. — On l'obtient par hydrogénation de l'acide méthylhomoférulique. Il est très soluble dans la plupart des dissolvants et cristallise difficilement. Il fond à 58-59°.

ED. W.

**Recherches sur l'isatine; par MM. Ad. BAEYER
et Spir. OECONOMIDES (1).**

Bien qu'on ait reconnu que l'acide isatique constitue l'acide orthoamidophénylgyoxylique, on n'est pas fixé sur la véritable nature de l'isatine. Les faits qui suivent montrent que ce corps n'est pas ce que l'on admet généralement.

ETHERS DE L'ISATINE. — L'instabilité de ces dérivés rend leur préparation difficile. Pour obtenir la *méthylisatine* $\text{C}^8\text{H}^4(\text{CH}_3)\text{AzO}_2$, on traite l'argent-isatine par l'iodure de méthyle, et un peu d'éther desséché sur le sodium. Après 48 heures de contact, on épuise le tout par de petites quantités de benzine. La solution benzinique, débarrassée des impuretés par l'addition de ligroïne, abandonne la méthylisatine qu'on fait cristalliser dans une très petite quantité de benzine bouillante; celle-ci l'abandonne en grands prismes rhomboïdaux d'un rouge de sang. On prépare l'argent-isatine en traitant l'isatine délayée dans de l'eau glacée par une quantité de potasse un peu plus faible que ne l'indique la théorie, puis par l'azotate d'argent; le précipité est lavé à l'alcool pour dissoudre l'isatine en excès, puis séché.

La méthylisatine fond à 101-102° en un liquide rouge, tandis que l'isatine ne fond qu'à 200-201°. Elle est très soluble dans la benzine, le sulfure de carbone, l'éther; moins soluble dans l'alcool;

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2093.

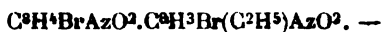
très peu dans la ligroïne. La potasse très faible la dissout avec une couleur orangée; les acides précipitent de cette solution de l'isatine, et non la méthylisatine.

La méthylisatine se transforme spontanément en une substance jaune, très peu soluble dans les dissolvants ci-dessus et cristallise dans l'alcool en petites aiguilles groupées en melons. Ce corps, que les auteurs nomment *méthylisatoïde* renferme $C^{17}H^{13}AzO^4$, soit $C^8H^5AzO^2.C^9H^4(CH^3)AzO^2$. Il fond à 219° en se décomposant.

Éthers de la bromisatine. — Ils sont plus stables et s'obtiennent comme la méthylisatine. La méthylbromisatine $C^8H^3Br(CH^3)AzO^2$ cristallise dans la benzine en aiguilles rouges, fusibles à 147° ; la bromisatine fond à 255° . La méthylbromisatoïde, qui résulte de sa transformation, fond à $230-231^\circ$.

Éthylbromisatine $C^8H^3Br(C^2H^5)AzO^2$. — Longues aiguilles prismatiques rouges fusibles à $107-109^\circ$, très solubles dans la benzine, etc. Elle est très facilement saponifiée par la potasse.

Éthylbromisatoïde $C^{16}H^{10}Br^2Az^2O^4$ ou



Elle se produit spontanément. Pour la préparer, le mieux est de dissoudre l'éthylbromisatine dans l'anhydride acétique. Après deux jours, l'isatoïde se dépose en aiguilles orangées. Elle fond à $244-245^\circ$ en se décomposant. Ses meilleurs dissolvants sont l'acétone et l'alcool bouillant. La potasse la convertit en bromisatate de potassium, mais l'acide sulfurique ne produit pas de bromisatine, car on n'obtient pas la réaction bleue de l'indophénine par l'addition de benzine.

Acétylbromisatine $C^8H^3Br(C^2H^3O)AzO^2$. — Elle se dépose par le refroidissement après qu'on a fait bouillir la bromisatine avec de l'anhydride acétique. Elle cristallise dans la benzine en longs prismes jaune-paille, fusibles à $170-172^\circ$. La potasse ne la saponifie pas à froid, ce qui a lieu avec l'acide sulfurique, car la solution donne la réaction de l'indophénine. Il est à remarquer que cette réaction ne se produit pas avec l'acide acétyle-bromisatique.

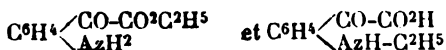
Isobutylbromisatoïde. — On l'obtient à l'aide de l'isobutylbromisatine, en opérant comme pour l'éthylbromisatoïde à laquelle elle ressemble. Elle fond à 210° .

Éthers de la dibromisatine — Ils se distinguent des précédents

en ce qu'ils ne fournissent pas d'isatoïdes. Les auteurs préparent la *dibromisatine* en chauffant avec du brome la bromisatine en solution acétique. Par le refroidissement, elle se dépose en aiguilles orangées. Elle fond à 250°, par conséquent 5° plus bas que la bromisatine. La première substitution du brome dans l'isatine élève le point de fusion, la seconde l'abaisse. Cela doit être attribué à ce que la première porte sur la position *para*, la seconde sur la position *ortho*, à l'égard de l'azote. L'acide dibromisatique est aussi plus stable que l'acide monobromé. La dibromisatine potassique est d'un bleu violet, très peu soluble et très stable. Le dibromisatate de potassium cristallise en aiguilles jaunes très peu solubles. La dibromisatine argentique $C^6H^3Br^2AgAzO^3$ est une poudre d'un brun-violet.

Éthyldibromisatine. — On la prépare comme les éthers précédents avec cette différence qu'on la fait cristalliser dans l'alcool à cause de sa trop forte solubilité dans la benzine. Elle forme des agrégations mamelonnées d'un rouge de sang, fusibles à 87-89°. Elle est beaucoup plus soluble dans les dissolvants que les éthers décrits plus haut. La potasse étendue et froide la saponifie et la transforme d'abord en une poudre violette de dibromisatine potassique, puis en cristaux jaunes de dibromisatate de potassium.

DIBROMISATATE D'ÉTHYLE. — La théorie prévoit deux dérivés éthylés de l'acide isatique :



Le second, l'acide éthylisatique, n'a pas encore été obtenu.

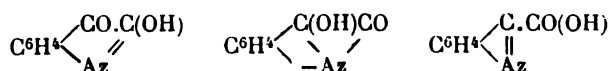
Le premier, c'est-à-dire l'éther proprement dit, s'obtient aisément par l'iodure d'éthyle et l'isatate d'argent. Il forme des cristaux jaunes.

Le dibromisatate d'éthyle $C^6H^4Br^2(C^2H^5)AzO^3$ cristallise dans la benzine en tables jaunes, fusibles à 105°. Chauffé plus fort, il se transforme en dibromisatine. Les alcalis, ainsi que les acides, le saponifient facilement.

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES. — Dans l'acétylisatine, que la potasse transforme en acide acétylisatique, l'acétyle est évidemment lié à l'azote. Dans l'éthylisatine, au contraire, dont la saponification est si aisée, l'éthyle doit occuper une autre place, lié à un atome d'oxygène. La seule formule admissible pour l'acétyli-

satine est $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CO.CO} \\ \diagup \\ \text{Az}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}) \end{smallmatrix}$. Quant à l'éthylisatine, elle doit

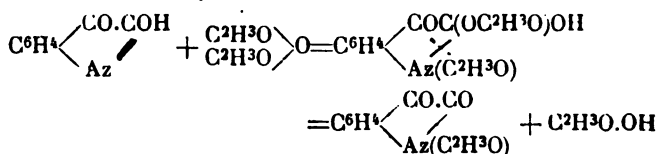
correspondre à une des formules de l'isatine suivantes :



La troisième ne rend pas compte du caractère acétonique de l'isatine; la deuxième n'explique pas la production d'indigo par le chlorure d'isatine. Il ne reste donc que la première pour exprimer la constitution de l'isatine.

Les éthers de l'isatine se comportent comme le chlorure d'isatine. Traités par le sulfure ammonique, en solution alcoolique, ils fournissent immédiatement, au contact de l'air, de l'indigo. Si l'isatine elle-même ne subit pas cette réaction, c'est évidemment à cause de la présence du groupe OH, qui est remplacé dans le chlorure par Cl; dans l'éther, par OC^2H^5 .

La véritable acétylisatine n'est pas connue (remplacement de OH par $\text{OC}^2\text{H}^3\text{O}$); celle de Suida, dont il est question plus haut, se forme en deux phases :



C'est un produit intermédiaire entre l'isatine et l'acide isatique.

ED. W.

Le Gérant: G. MASSON

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 23 FÉVRIER 1883.

Présidence de M. Lauth.

La Société reçoit :

Report of the sanitary examination of potable waters, par M. ELWYN WALLER.

Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft, N. F., t. IX, 1^{er} et 2^e fascicules, 1882.

M. LOUGUININE, 4, rue Mesnil, est nommé membre résidant de la Société.

M. le président donne lecture : 1^o d'une lettre de M. Dumas, annonçant que la salle de la Société d'encouragement sera mise à la disposition de la Société chimique pour les conférences; 2^o d'une lettre du ministre de l'instruction publique invitant les membres de la Société à prendre part aux travaux de la réunion des Sociétés savantes qui doit se tenir du 27 au 29 mars prochain à la Sorbonne.

M. MAQUENNE a étudié l'action de l'effluve sous pression réduite sur l'acide formique monohydraté. Cet acide est décomposé en CO^2 , CO et H . La proportion de ces gaz varie suivant la pression restant dans l'appareil. Les mêmes gaz prennent naissance lorsqu'on fait agir l'effluve sur un mélange d'oxyde de carbone et de vapeur d'eau; leur proportion varie suivant le temps de l'expérience. Au bout de trois heures, il ne reste plus d'oxyde de carbone. Si l'on chauffe un mélange d'oxyde de carbone et de vapeur d'eau en tubes scellés, il se forme de l'acide carbonique et de l'hydrogène au bout d'un temps assez court et à une température relativement peu élevée. En présence de la mousse de platine, un mélange d'oxyde de carbone et de vapeur d'eau est totalement décomposé à 150° avec formation d'acide carbonique et d'hydrogène.

MM. FRIEDEL et CRAFTS ont observé que si l'on chauffe en vase clos, à 200°, de la benzine avec un cinquième de son poids de chlorure d'aluminium, il se forme : 1° du diphényle bouillant à 254°; 2° de l'éthylbenzine bouillant entre 130 et 140°; 3° du toluène bouillant entre 110 et 120°. La formation de l'éthylbenzine a été vérifiée par l'action du brome à chaud, qui a fourni du bromure de styrolène. Le toluène a été caractérisé par sa transformation en chlorure de benzyle.

M. DE FORCRAND a étudié l'acide glycolique. Il a préparé un grand nombre de sels de cet acide, entre autres un glycolate acide de soude et un glycolate neutre d'ammoniaque qui n'avaient pas encore été décrits. Il a mesuré les chaleurs de dissolution dans l'eau de ces différents sels soit anhydres, soit hydratés. Les nombres trouvés pour les chaleurs de formation sont intermédiaires entre ceux qui ont été obtenus pour les acétates et les oxalates.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Décomposition de l'acide formique par l'effluve; par M. L. MAQUENNE.

On peut remarquer que les actions décomposantes provoquées par l'effluve électrique sont ordinairement semblables à celles que produit la chaleur. L'analogie est évidente pour la plupart des composés binaires gazeux; j'ai essayé de l'étendre aux combinaisons plus complexes en étudiant la décomposition des premiers termes de la série grasse dans les appareils à effluves de M. Berthelot. On sait que, dans ce cas, l'électricité, aussi bien que la chaleur, tend à produire des réactions secondaires qui masquent quelquefois, par leur importance, la réaction initiale. J'ai réussi à éluder partiellement cette difficulté en effectuant la décomposition dans le vide de la trompe, maintenu d'une façon constante par l'écoulement du mercure : on soustrait ainsi les gaz dégagés à l'action ultérieure de l'effluve, presque aussitôt qu'ils ont été mis en liberté, et avant même qu'ils aient eu le temps de réagir les uns sur les autres. Cette méthode permet en outre de produire une effluve rigoureusement exempte d'étincelles, et de découvrir quelques-unes des réactions secondaires les plus importantes, en étudiant les changements qui surviennent

dans la composition des gaz recueillis sous un vide plus ou moins parfait.

L'appareil employé se compose d'un tube à effluves de M. Berthelot, relié par un raccord à trois voies à un manomètre à mercure et à la trompe. Le liquide à étudier est introduit au fond du tube à effluves, et sa vaporisation s'effectue assez vite, pour les substances moyennement volatiles, pour qu'on recueille, à la trompe, de 40 à 50 centimètres cubes de gaz à l'heure. La décomposition est d'autant plus rapide que la pression intérieure est plus faible.

Voici la composition des gaz obtenus sous différentes pressions dans le cas de l'acide formique monohydraté pur. Ce corps présente l'avantage de se décomposer entièrement en produits gazeux, sans former de polymères résineux comme la plupart des autres substances ternaires :

	2 à 3 MILLIM.	10 MILLIM.	20 MILLIM.	30 MILLIM.	100 MILLIM.
Acide carbonique .	26.4	30.8	31.7	35.5	38.5
Oxyde de carbone .	46.3	38.6	35.1	29.6	25.4
Hydrogène	25.3	30.6	33.2	34.9	36.1

On voit que l'acide formique se décompose, sous l'action de l'effluve, en oxyde de carbone, acide carbonique et hydrogène; ces deux derniers gaz sont toujours à peu près en volumes égaux, surtout si l'on tient compte des erreurs d'analyses, effectuées toujours sur des volumes gazeux fort petits.

Ces résultats sont identiques à ceux qu'a obtenus autrefois M. Berthelot, en chauffant l'acide formique en vases clos. Je me suis assuré de plus que la vapeur d'acide formique se décompose, en parcourant un tube maintenu au rouge sombre et communiquant avec la trompe, encore de la même manière. Voici une analyse de gaz obtenu dans ces conditions :

Acide carbonique	25,0
Oxyde de carbone.	51,1
Hydrogène	23,9

L'analogie d'action entre la chaleur et l'effluve se poursuit jusque dans les changements de composition des gaz : le tableau précédent montre que l'acide carbonique et l'hydrogène apparaissent en proportion croissante lorsque la pression intérieure

s'élève, c'est-à-dire lorsque les gaz séjournent plus longtemps dans les appareils. M. Berthelot a fait voir, de son côté, que l'acide formique donne, vers 180°, des gaz qui renferment d'autant plus d'acide carbonique que la chauffe a été plus longtemps prolongée.

On peut donc dire que l'effluve agit sur l'acide formique gazeux de la même manière que la chaleur; j'aurai bientôt occasion d'étendre cette conclusion importante à d'autres composés du même ordre.

Action de l'oxyde de carbone sur la vapeur d'eau;
par M. L. MAQUENNE.

La production d'acide carbonique observée pendant la décomposition de l'acide formique par l'effluve ou par la chaleur, et surtout l'influence du temps sur la proportion centésimale de ce gaz, permet de supposer que l'acide carbonique et l'hydrogène résultent d'une action réciproque de l'oxyde de carbone sur la vapeur d'eau. Cette action est normale, car la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone surpasse de cinq calories celle de l'hydrogène, l'eau produite étant considérée à l'état gazeux. Au rouge, la décomposition se fait très bien, mais elle reste limitée à cause des phénomènes de dissociation qui s'ajoutent à la réaction chimique. J'ai essayé de reproduire la réaction $\text{CO} + \text{H}^2\text{O} = \text{CO}^2 + \text{H}^2$ à des températures peu élevées, en soumettant le mélange d'oxyde de carbone et de vapeur d'eau, soit à l'action de l'effluve, soit à celle de la mousse de platine.

Dans une première série d'expériences, j'ai enfermé de l'oxyde de carbone à faible tension (100 millimètres au plus) dans des tubes à effluves mouillés intérieurement. A la fin de l'expérience, on extrayait les gaz par la trompe et on déterminait leur composition par la potasse et le chlorure cuivreux.

Voici les résultats obtenus :

DURÉE DE L'EFFLUVE	5 MINUTES	UNE HEURE	TROIS HEURES
Acide carbonique.	14.3	49.5	48.3
Oxyde de carbone.	71.4	2.9	4.0
Hydrogène	14.3	47.6	47.7

On voit que l'action se produit rapidement, sans devenir apparemment complète, par suite de la dissociation de l'acide carbonique formé. La limite est voisine de 3 à 4 centièmes.

Quand on chauffe en tubes scellés, de 250 à 275°, de l'oxyde de carbone pur en présence de l'eau, on obtient toujours, après vingt-quatre heures, un gaz chargé d'acide carbonique, mais il se forme en même temps une quantité notable d'acide formique qui reste uni aux alcalis du verre. On pourrait craindre alors que l'acide carbonique et l'hydrogène ne provinssent de la décomposition des formiates préalablement formés. En fait, je n'ai observé aucun dégagement d'acide carbonique en chauffant à la même température du formiate de soude dans un tube purgé d'air, mais on peut éviter l'objection précédente en chauffant les gaz au contact de la mousse de platine : la même réaction s'effectue alors à une température assez basse pour que le verre ne soit que fort peu attaqué.

Voici les résultats obtenus à 150° :

DURÉE DE LA CHAUFFE	4 HEURES	22 HEURES	30 HEURES
Oxyde de carbone.	72.1	0.6	0.0
Acide carbonique	11.4	48.8	48.8
Hydrogène	16.5	50.6	51.2

Il manque encore un peu d'acide carbonique retenu par les alcalis du verre, mais on voit que l'oxyde de carbone finit par disparaître complètement, ce qui est conforme à la théorie thermique.

On peut conclure de là : 1° Le système $\text{CO}^2 + \text{H}$ est stable à toute température inférieure à celle de la dissociation de l'acide carbonique ; 2° l'oxyde de carbone est, même à basse température, un réducteur plus puissant que l'hydrogène ; 3° l'acide carbonique et l'hydrogène observés pendant la décomposition de l'acide formique par la chaleur ou l'effluve est le résultat d'une réaction secondaire qui s'exerce entre l'oxyde de carbone et la vapeur d'eau.

**Sur les sels formés par l'acide glycolique ;
par M. R. de FORCRAND.**

La théorie indique que l'acide glycolique, jouissant des propriétés des acides-alcools, peut fournir en s'unissant aux bases deux sortes de combinaisons ; les unes dérivées du caractère acide sont de véritables sels, les autres sont des alcoolates. Je me suis proposé d'étudier au point de vue thermique ces deux

genres de composés d'après les méthodes employées par M. Berthelot pour les acides lactique et analogues (1).

Pour préparer une quantité notable d'acide glycolique, j'ai employé, en le modifiant, le procédé indiqué par Schulze (2), Church (3) et Crommydis (4), l'hydrogénation de l'acide oxalique.

On introduit dans un grand flacon plusieurs kilogrammes d'acide oxalique, environ deux à trois fois son poids d'eau, et le tiers de zinc en poudre. Le mélange est agité de temps en temps. Au bout de quatre ou cinq jours, on s'assure qu'il reste un peu d'acide oxalique en excès, on filtre, on neutralise par de la chaux exempte de magnésie, et l'on recueille le liquide qui contient le glycolate de chaux. Pour éliminer l'excès de chaux et le glyoxylate qui se forme toujours en petite quantité, on fait bouillir la liqueur, et on neutralise exactement avec un peu d'acide oxalique. Le liquide filtré et concentré au bain-marie laisse déposer le glycolate de chaux en cristaux rayonnés et volumineux, tout à fait caractéristiques.

Pour isoler l'acide, on précipite la chaux par l'acide oxalique, et on évapore. Pour l'avoir tout à fait pur, il est bon de transformer l'acide ainsi obtenu en glycolate de plomb, et de décomposer ce sel par l'hydrogène sulfuré.

J'ai pu préparer par cette méthode environ 1,500 grammes, d'acide glycolique. Le rendement en glycolate de chaux, variable suivant la durée de la réduction, peut atteindre 10 % de l'acide oxalique employé.

Les dissolutions d'acide glycolique cristallisent facilement dans le vide ou même dans l'air sec lorsqu'elles sont assez concentrées. Les cristaux sont déliquescents; ils offrent rarement des formes bien nettes; j'ai cependant observé plusieurs fois des tables rhomboïdales portant des biseaux sur chacun de leurs côtés, et rappelant tout à fait l'aspect des cristaux de gypse.

Ces cristaux sont l'acide glycolique $C^4H^4O^6$.

J'ai trouvé à l'analyse :

Matière = 0 ^{gr} ,2417; CO ² = 0 ^{gr} ,2758; Eau = 0 ^{gr} ,1162.		
Soit, en centièmes :	Trouvé	Calculé pour $C^4H^4O^6$
C	31.12	31.58
H	5.34	5.26

(1) *Essai de mécanique chimique*, t. 2, p. 268 à 274.

(2) *Chem. Centr.* 1862, p. 609.

(3) *Journ. of Chem. Soc.* (2), t. 4, p. 301.

(4) *Bull. Soc. chim.* t. 27, p. 3.

La chaleur de dissolution de cet acide dans 400 H²O² a été trouvée égale à — 2^{cal},76 entre 8 et 10°.

CHALEUR DE FORMATION DES SELS DISSOUS.

J'ai opéré à équivalents égaux, avec des liqueurs au demi-équivalent par litre, entre 8 et 10°.

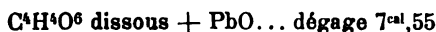
C ⁴ H ⁴ O ⁶ étendu	+ KO étendue	dégage	+ 13 ^{cal} ,74	(moyenne de plusieurs expériences.)
C ⁴ H ⁴ O ⁶	» + NaO	»	+ 13 ^{cal} ,60	»
C ⁴ H ⁴ O ⁶	» + AzH ³	»	+ 12 ^{cal} ,23	»
C ⁴ H ⁴ O ⁶	» + BaO (1 ^{4e} = 6 ^{lit})	»	+ 13 ^{cal} ,90	»
C ⁴ H ⁴ O ⁶	» + SrO (1 ^{4e} = 10 ^{lit})	»	+ 14 ^{cal} ,00	»
C ⁴ H ⁴ O ⁶	» + CaO (1 ^{4e} = 25 ^{lit})	»	+ 13 ^{cal} ,90	»

Pour les sels des autres métaux, j'ai eu recours à des procédés indirects :

Sel de plomb. — 1° En précipitant le glycolate de plomb par l'hydrogène sulfuré :



2° En précipitant le glycolate de plomb par le sulfate de soude :



Sel de magnésie. — 1° En précipitant le glycolate de baryte par le sulfate de magnésie :



2° En précipitant le glycolate de plomb par le sulfate de magnésie :



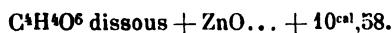
Sel de cuivre. — 1° En précipitant par l'hydrogène sulfuré le glycolate de cuivre dissous :



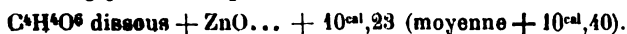
2° En précipitant le glycolate de plomb par le sulfate de cuivre :



Sel de zinc. — 1° Par le glycolate de baryte et le sulfate de zinc :



2° Par le glycolate de plomb et le sulfate de zinc :



CHALEUR DE FORMATION DES GLYCOLATES SOLIDES.

Glycolate de potasse. — J'ai obtenu avec la potasse un sel hydraté qui cristallise par refroidissement en aiguilles fines rayonnées. Ce corps contient 37,6 % de potasse et 7,6 % d'eau, ce qui correspond à la formule $C^4H^3KO^6,HO$.

La chaleur de dissolution de ce sel dans une grande quantité d'eau (environ 400 H^2O^2) a été trouvée de $-4^{cal},63$ et $-4^{cal},69$ (moyenne $-4^{cal},66$). Séché à 120° , il devient anhydre ; dans cet état sa chaleur de dissolution est de $-1^{cal},62$ et $-1^{cal},65$ (moyenne $-1^{cal},64$).

Ces nombres permettent de déduire immédiatement la chaleur de formation de l'hydrate, qui est de $+4^{cal},66 - 1^{cal},64 = +3^{cal},02$ en partant de l'eau liquide et de $+2^{cal},30$ si on la rapporte au sel anhydre et à l'eau solides.

On peut également calculer la chaleur de formation du sel anhydre solide au moyen de $C^4H^4O^6$ solide et de KHO^2 solide (1).

On trouve ainsi : $+26^{cal},52$.

Glycolate de soude. — Par le refroidissement des dissolutions concentrées chaudes, on obtient un sel anhydre, sous la forme de prismes orthorhombiques réunis par une de leurs bases, l'autre portant un biseau très accusé sur les deux petites faces.

Les dissolutions froides saturées laissent déposer des lamelles micacées, brillantes, formées par l'hydrate $C^4H^3NaO^6,HO$. On a trouvé :

Chaleur de dissolution du sel anhydre $-2^{cal},56$.

— — — hydraté $-3^{cal},52$.

D'où :

Chaleur de formation de l'hydrate : $0^{cal},96$ et en partant du sel anhydre et de l'eau solides $+0^{cal},24$.

On trouve de même :

Chaleur de formation du sel anhydre solide $= +24^{cal},64$, à partir de $C^4H^4O^6$ solide et de $NaHO^2$ solide.

Glycolate acide de soude. — L'évaporation d'une dissolution contenant un équivalent de glycolate neutre et un équivalent d'acide m'a permis d'isoler un glycolate acide. Ce composé s'obtient sous forme d'aiguilles soyeuses très hygroscopiques. J'y ai trouvé 17,49 % de NaO et 42,5 % d'acide glycolique libre, ce qui correspond à la formule $C^4H^3NaO^6 + C^4H^4O^6$.

(1) *Essai de mécanique chimique* de M. Berthelot, t. 1, p. 44 et suiv.

Sa chaleur de formation à l'état dissous est $+13^{\text{cal}},80$.

Sa chaleur de dissolution : $-8^{\text{cal}},02$.

D'où pour le sel solide : $+27^{\text{cal}},52$ à partir de $2\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6$ et NaHO^2 solides.

Glycolate acide d'ammoniaque. — En évaporant une solution d'acide glycolique saturée exactement par l'ammoniaque, on obtient de fines aiguilles flexibles, rappelant l'aspect de l'amiante. C'est le sel acide $\text{C}^4\text{H}^3 (\text{AzH}^4)\text{O}^6 + \text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6$ qui a été décrit.

Sa chaleur de formation à l'état dissous est $+12^{\text{cal}},43$.

Sa chaleur de dissolution $-9^{\text{cal}},66$.

D'où, pour $2\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6$ solide $+ \text{AzH}^3$ gaz... $+25^{\text{cal}},39$.

Glycolate neutre d'ammoniaque. — On peut aussi obtenir le sel neutre en employant le procédé imaginé par M. Berthelot pour préparer l'acétate d'ammoniaque neutre et divers autres, la saturation à froid par un courant de gaz ammoniac d'une dissolution très concentrée d'acide. Le liquide est abandonné sous une cloche, dans une atmosphère de gaz ammoniac, en présence d'un excès de chaux vive. Au bout de plusieurs jours il se dépose de grands cristaux incolores formés de glycolate neutre d'ammoniaque. Ce sel est anhydre, mais très hygroscopique, et difficile à dessécher complètement. Il retient avec force 3 à 4 % d'eau. J'y ai trouvé :

	I	II	III
AzH^3	17,56	17,67	—
C	—	—	24,2
H	—	—	7,7

ce qui correspond très sensiblement à la formule du sel ammoniacal neutre.

Dissous dans une grande quantité d'eau, il donne par équivalent : $-3^{\text{cal}},23$.

On en déduit, pour la chaleur de formation du sel neutre, depuis $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6$ solide et AzH^3 gaz : $+21^{\text{cal}},51$.

Glycolate de baryte. — Ce sel cristallise en prismes clinorhombiques, réunis en étoiles par une de leurs bases, le sommet resté libre portant de nombreuses modifications. Il est anhydre. Sa dissolution dans une grande quantité d'eau donne $-2^{\text{cal}},54$.

D'où, pour la chaleur de formation du sel solide, depuis l'acide solide et l'hydrate solide BaHO^2 : $+20^{\text{cal}},22$.

Glycolate de strontiane. — L'analyse de ce sel m'a donné 43,5 % de SrO , ce qui correspond au sel anhydre.

Sa dissolution dans l'eau absorbe — 0^{cal},6.

On en conclut, pour la formation du sel solide, en partant de $C^4H^4O^6$ et de $SrHO^2$ solides : + 18^{cal},08.

Glycolate de chaux. — Les chimistes qui ont étudié ce composé lui attribuent, les uns, deux équivalents d'eau de cristallisation (Fahlberg) (1), d'autres trois (Schulze) (2), d'autres quatre (Fittig) (3), d'autres enfin cinq (Crommydis) (4). Ce sel se dépose de ses dissolutions en cristaux étoilés, d'aspect gras, très volumineux, qui retiennent mécaniquement une grande quantité d'eau. En les laissant sécher à l'air pendant plusieurs jours, j'ai obtenu avec plusieurs échantillons un corps présentant une composition à peu près constante : de 19,74 % de CaO à 20,31 % et de 32,0 à 33,3 % d'eau. La formule $C^4H^3CaO^6 + 5HO$ exigerait

$$CaO = 20,0\%; HO = 32,1\%.$$

Ce corps dissous dans un grand excès d'eau a donné de — 3^{cal},80 à — 3^{cal},99 (moyenne — 3^{cal},90). D'autre part, si l'on précipite une dissolution saturée à froid par son volume d'alcool à 90° et qu'on laisse sécher les cristaux à l'air pendant plusieurs jours, on obtient l'hydrate $C^4H^3CaO^6 + 3HO$ (trouvé :

$$CaO\% = 22,69 - 23,25 - 22,97 - 23,31$$

au lieu de 22,96 %). Ce corps absorbe en se dissolvant dans l'eau — 3^{cal},53.

Je n'ai pu obtenir d'une manière constante des hydrates correspondant à d'autres formules. Enfin, j'ai préparé le sel anhydre en chauffant les composés précédents à 110°. Le sel anhydre absorbe en se dissolvant dans l'eau — 0^{cal},81. D'après ces données, la chaleur de formation de l'hydrate à trois équivalents d'eau serait 3,53 — 0,81, soit + 2^{cal},72, et depuis l'eau solide + 0^{cal},56. De même la chaleur de formation de l'hydrate à 5HO serait

$$3,90 - 0,81 = + 3^{cal},09$$

ou en partant de l'eau solide — 0^{cal},51.

La transformation de l'hydrate à 3HO en hydrate à 5HO dégage 3,90 — 3,53 = + 0^{cal},37, ou, depuis l'eau solide, — 1^{cal},07.

Des nombres précédents on déduit : + 13^{cal},49 pour la chaleur

(1) *Journ. f. praktische Chem.* (1873), t. 7, p. 329.

(2) *Chem. Centr.* (1862), p. 609.

(3) *Journ. f. praktische Chem.* (2), t. 10, p. 271.

(4) *Bull. Soc. Chim.*, t. 37, p. 3.

de formation du sel anhydre à partir de $C^4H^4O^6$ et de $CaHO^3$ solides.

Glycolate de magnésie. — J'ai obtenu ce sel hydraté,
 $C^4H^3MgO^6, 2HO.$

Il a été décrit.

Chaleur de dissolution dans l'eau = $- 0^{cal}, 76.$

Ce composé perd difficilement toute son eau de cristallisation à 140° - $150^{\circ}.$

Chaleur de dissolution du sel anhydre + $2^{cal}, 20.$

D'où :

Pour la chaleur de formation de l'hydrate :

$$\begin{array}{rcl} + 2^{cal}, 96 & \text{à partir de l'eau liquide.} \\ + 1^{cal}, 52 & \text{» » solide.} \end{array}$$

et pour la chaleur de formation du sel anhydre depuis $C^4H^4O^6$ et MgO solides... + $9^{cal}, 46.$

Glycolate de zinc. — Ce sel contient également $2HO.$ On a trouvé de la même manière :

pour la dissolution dans l'eau de l'hydrate = $2^{cal}, 03.$

» » du sel anhydre + $0^{cal}, 33.$

D'où :

Chaleur de formation de l'hydrate = + $2^{cal}, 36$ ou + $0^{cal}, 92$ à partir de l'eau solide.

Chaleur de formation du sel solide anhydre + $7^{cal}, 99.$

Glycolate de plomb. — Ce sel est anhydre.

Chaleur de dissolution = $- 2^{cal}, 90.$

Chaleur de formation = + $8^{cal}, 41$ depuis $C^4H^4O^6$ solide et $PbO.$

Glycolate de cuivre. — Ce composé forme de petits cristaux bleus anhydres.

Chaleur de dissolution = $- 0^{cal}, 81.$

Chaleur de formation à partir de $C^4H^4O^6$ solide et CuO = + $6^{cal}, 37.$

On peut résumer les résultats qui précèdent en un tableau qui permet de se rendre compte des relations de l'acide glycolique avec les deux acides les plus voisins, l'acide acétique et l'acide oxalique.

		KO	NaO	AzH ³	BaO	SrO	CaO	MgO	ZnO	CuO	PbO
État dissous.	A. Acétique....	13,3	13,3	12,0	13,4	13,3	13,4		8,9	6,2	6,5
	A. Glycolique...	13,74	13,60	12,23	13,90	14,0	13,90	13,71	10,40	7,61	7,55
	A. Oxalique....	14,3	14,3	12,7	16,7 ⁽¹⁾	17,6	18,5		12,5		12,8
État solide.	A. Acétique....	21,9	18,3	18,5 ⁽²⁾	15,2	14,7	10,6		3,3	4,3	5,1
	A. Glycolique..	26,52	21,64	21,51 ⁽²⁾	20,22	18,08	13,49	9,46	7,99	6,31	8,41
	A. Oxalique....	29,4	26,5	24,4 ⁽²⁾	20,8	21,3	18,9		11,5		13,1

On voit que les glycolates donnent constamment des nombres intermédiaires entre ceux des acétates et ceux des glycolates, comme on pouvait le prévoir d'après les propriétés chimiques connues des trois acides, et les quantités d'oxygène qu'ils contiennent.

Correspondance suédoise de M. P.-T. CLÈVE.

Action du sel de phosphore sur divers oxydes;

par **M. K.-A. WALLROTH.**

Dans son travail sur le chalumeau, Berzélius a déjà remarqué que la perle du sel de phosphore, saturée par divers oxydes, devient opaque après le refroidissement. M. Emerson (3) et G. Rose (4) ont observé les cristaux microscopiques qui se forment dans les perles. M. Scheffer (5) a analysé un sel de zinc résultant de l'action du sel de phosphore en fusion sur l'oxyde de zinc, et M. Wunder (6) a basé une méthode servant à reconnaître divers oxydes sur la forme des cristaux qui prennent naissance dans la perle du sel de phosphore. Il a examiné, en outre, la composition des cristaux formés par les bioxydes d'étain et de titane (7). M. A. Knop (8) a également analysé les sels formés

(1) Les oxalates autres que les oxalates alcalins sont précipités.

Les nombres relatifs aux acétates et aux oxalates sont empruntés aux tableaux publiés par M. Berthelot. (*Essai de mécanique chimique*, t. 1, p. 365 et 384).

(2) Rapportés à l'acide solide et à AzH³ gaz.

(3) *Proceed. of the Am. academy of sciences and arts*, t. 6, p. 476.

(4) *Journ. für prakt. Chemie*, t. 101, p. 217, et t. 102, p. 397.

(5) *Liebig's Ann. der Chemie*, t. 115, p. 53.

(6) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 1, p. 452, et t. 2, p. 206.

(7) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 1, p. 339.

(8) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 157, p. 363, et t. 159, p. 36.

dans le sel de phosphore par les oxydes d'étain, de titane et de zirconium. M. Jørgensen (1), enfin, a examiné le phosphate double sodicoferrique qui prend naissance dans la fusion de l'oxyde ferrique avec le sel de phosphore.

C'est là tout ce que renferme la littérature chimique concernant l'action du sel de phosphore sur les oxydes.

L'auteur s'est proposé d'isoler et d'analyser les sels cristallins qui résultent de l'action du sel de phosphore en fusion sur un grand nombre d'oxydes. A cet effet, on a d'abord dissous les oxydes jusqu'à saturation dans le sel de phosphore chauffé au rouge blanc, et, après le refroidissement, on a maintenu le verre pendant quelque temps à la température du rouge sombre dans un creuset de platine. La masse, d'abord transparente, s'est troublée peu à peu par suite de la formation de cristaux microscopiques. Après le refroidissement, on l'a traitée par l'eau ou par l'acide chlorhydrique étendu, lorsque les cristaux étaient inattaquables par ce dernier acide.

PHOSPHATES DES OXYDES RO.

1. Le sel de cadmium $\left. \begin{smallmatrix} \text{Cd} \\ \text{Na}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}^4\text{P}^2\text{O}^3$ est cristallin et blanc, soluble dans les acides, même dans l'acide acétique froid. Chauffé sur la lame de platine, il fond et se change en un verre transparent. L'analyse a donné :

	Trouvé		Calculé
CdO	39,33	39,64	38,55
P ² O ⁵	42,09	42,27	42,77

2. Le sel de manganèse $\left. \begin{smallmatrix} \text{Mn} \\ \text{Na}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}^4\text{P}^2\text{O}^3$ constitue des cristaux prismatiques, couleur de chair, solubles dans les acides. La calcination le transforme en un verre de couleur améthyste. L'analyse a donné :

	Trouvé		Calculé
MnO	25,88	26,44	25,82
P ² O ⁵	52,82	—	51,64

3. Le sel de zinc $\left. \begin{smallmatrix} \text{Zn} \\ \text{Na}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}^4\text{P}^2\text{O}^3$ forme des tables microscopiques, solubles dans les acides. Il fond en un verre incolore et renferme :

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 46, p. 342.

	Trouvé		Calculé
ZnO	29,05	29,45	28,42
P ² O ⁵	50,46	50,05	49,83

M. Scheffer a obtenu par le même procédé, mais avec des quantités calculées d'oxyde de zinc et de sel de phosphore, un sel de la formule ZnNaPO_4 .

4. Le sel de calcium



Poudre cristalline, soluble dans les acides, fondant avec difficulté en un émail blanc. L'analyse a donné :

	Trouvé		Calculé
CaO	24,13	24,19	23,99
P ² O ⁵	53,85	54,44	54,75

5. *Sel de magnésium* $\text{Mg}_{10}^{10} \text{Na}_{16} \left\{ 9(\text{O}^4\text{P}^2\text{O}^3) \right\}$. — Prismes transparents, microscopiques, aisément solubles dans les acides. Ce corps fond en un verre transparent et renferme :

	Trouvé			Calculé
M ₂ O	18,46	18,88	18,90	18,40
P ² O ⁵	58,61	58,12	—	58,78

6. *Sel de cobalt* $\text{Co}_{10}^{10} \text{Na}_{16} \left\{ 9(\text{O}^4\text{P}^2\text{O}^3) \right\}$. — Prismes rouge-cerise, visibles à l'œil nu, solubles dans les acides. Il fond en un verre bleu transparent et contient :

	Trouvé		Calculé
CoO	30,06	—	29,72
P ² O ⁵	51,26	50,93	50,63

7. *Sel de nickel* $\text{Ni}_{10}^{10} \text{Na}_{16} \left\{ 9(\text{O}^4\text{P}^2\text{O}^3) \right\}$. — Prismes jaunes, visibles à l'œil nu, moins solubles dans les acides que le sel de cobalt. Il fond en un verre brun et clair. Son analyse a donné :

	Trouvé	Calculé
NiO	30,47	29,72
P ² O ⁵	50,46	50,63

8. *Sel de glucinium* $\text{Gl}_{10}^{10} \text{Na}_{16} \left\{ \text{PO}^4 \right\}$. — Il constitue des tables hexagonales, peu solubles dans les acides froids, insolubles dans l'acide

acétique, aisément solubles dans les acides chauds. Il est infusible sur la lame de platine et renferme :

	Trouvé				Calculé
GlO	19,94	19,97	—	—	19,69
P ² O ⁵	56,38	56,50	56,21	56,58	55,91

9. *Sel de cuivre* $\text{Cu}^3\text{Na}^6\}\text{4PO}^4$. — Poudre cristalline bleuâtre, insoluble dans l'acide acétique, soluble dans les acides plus forts, fusible en un verre vert et transparent. L'analyse a fourni :

	Trouvé	Calculé
CuO	83,84	33,52
P ² O ⁵	40,55	40,17

PHOSPHATES DES OXYDES R²O³.

10. *Sel de bismuth* $\text{Bi}^4\text{3P}^2\text{O}^7$. — Tables hexagonales bien formées, décomposables par l'eau. Le sel doit être séparé de l'eau le plus rapidement possible et lavé à l'alcool. Il fond en un émail blanc et renferme :

	Trouvé	Calculé
Bi ² O ³	68,81	68,72
P ² O ⁵	30,94	31,28

11. *Sel de chrome* $\text{Cr}^2\text{Na}^2\}\text{2P}^2\text{O}^7$. — Poudre d'un vert brillant, formée de cristaux nets, infusibles et insolubles dans les acides. Lorsqu'on calcine ce sel, il prend une couleur brun grisâtre qui disparaît par le refroidissement. Son analyse a donné :

	Trouvé		Calculé
Cr ² O ³	30,60	—	30,66
P ² O ⁵	56,88	57,05	56,91

12. Le *sel de fer* $\text{Fe}^2\text{Na}^2\}\text{2P}^2\text{O}^7$ a déjà été analysé par M. Jørgensen.

13. Le *sel d'aluminium* $\text{Al}^2\text{Na}^2\}\text{2P}^2\text{O}^7$ ne se forme qu'avec une extrême difficulté. Il constitue des prismes transparents, insolubles dans les acides, fusibles en un verre clair qui devient opaque par le refroidissement. Il renferme :

	Trouvé	Calculé
Al ² O ³	21,19	22,94
P ² O ⁵	61,37	63,25

14. *Sel de cérium* $\left. \begin{smallmatrix} \text{Ce}^2 \\ \text{Na}_2 \end{smallmatrix} \right\} 2\text{P}^2\text{O}^7$. — Prismes groupés en barbes de plumes. Le corps est insoluble dans l'acide acétique, peu soluble à froid dans les acides dilués, aisément soluble dans les acides chauds. Chauffé sur la lame de platine, il ne fond pas, mais se change en une masse opaque jaune-verdâtre. Son analyse a donné :

	Trouvé	Calculé
Ce^2O^3	48,39	48,20
P^2O^5	42,23	42,51

15. *Sel de lanthane* $\left. \begin{smallmatrix} \text{La}^2 \\ \text{Na}_2 \end{smallmatrix} \right\} 2\text{P}^2\text{O}^7$. — Prismes microscopiques ressemblant au sel de cérium. Ce corps ne fond pas sur la lame de platine et se comporte avec les acides comme le sel précédent. Il renferme :

	Trouvé	Calculé
La^2O^3	48,37	48,51
P^2O^5	41,71	42,26

16. *Sel d'yttrium* $\left. \begin{smallmatrix} \text{Y}^2 \\ \text{Na}_2 \end{smallmatrix} \right\} 2\text{P}^2\text{O}^7$. — Prismes microscopiques, infusibles, insolubles dans l'acide acétique, très solubles dans les acides forts. Son analyse a fourni les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé
Y^2O^3	39,78	39,72
P^2O^5	49,05	49,48

17. *Sel d'erbium* $\left. \begin{smallmatrix} \text{Er}^2 \\ \text{Na}_2 \end{smallmatrix} \right\} 2\text{P}^2\text{O}^7$. — Obtenu avec l'oxyde d'erbium pur (poids atom. de Er=166), il constitue une poudre rose formée de prismes rhombiques bien développés. Le sel est infusible, insoluble dans l'acide acétique, peu soluble dans les acides étendus, aisément soluble dans les acides concentrés. Il renferme :

	Trouvé	Calculé
Er^2O^3	52,46	52,34
P^2O^5	39,11	39,20

18. *Sel d'ytterbium* $\left. \begin{smallmatrix} \text{Yb}^2 \\ \text{Na}_2 \end{smallmatrix} \right\} 2\text{P}^2\text{O}^7$. — Poudre blanche formée de cristaux analogues à ceux du sel d'erbium et se comportant comme ces derniers en présence des acides. Son analyse a donné :

	Trouvé	Calculé
Yb^2O^3	52,81	53,24
P^2O^5	37,81	38,38

19. *Sel de didymium* $\text{Di}^2\text{2PO}^4$. — Il a été obtenu avec l'oxyde de didymium pur ($\text{Di}=142$) et constitue des cristaux microscopiques bien formés, infusibles et insolubles dans tous les acides. Il renferme :

	Trouvé	Calculé
Di^2O^3	69,45	70,04
P^2O^5	30,50	29,96

PHOSPHATES DES OXYDES RO^2 .

20. *Sel de thorium* $\text{Th}^2\text{Na}\}3\text{PO}^4$. — Prismes microscopiques, bien formés, probablement clinorhombiques, infusibles et insolubles dans tous les acides. L'analyse a donné :

	Trouvé		Calculé
ThO^2	68,23	68,23	68,39
P^2O^5	27,77	—	27,59

21. Le *sel d'étain* a été analysé par M. Wunder, qui a obtenu deux sels, l'un $\text{Sn}^2\text{Na}\}3\text{PO}^4$, cristallisé en hexaèdres, et l'autre, $\text{Sn}^2\text{Na}\}2\text{PO}^4$, cristallisant en pyramides tétraogonales.

22. *Sel de titane*. — M. Wunder a obtenu un sel ayant pour formule $\text{Ti}^2\text{Na}\}3\text{PO}^4$.

23. Le *sel de zirconium* a probablement la composition $\text{Zr}^2\text{Na}\}3\text{PO}^4$ (Gmelin Kraut, *Handbuch der Chemie*, t. II, p. 714).

CONCLUSIONS. — On voit par ce qui précède que l'atomicité des métaux exerce une influence très remarquable sur la composition des sels formés.

Les *métaux diatomiques* forment en général des pyrophosphates sodiques de la formule $\text{R}^2\text{Na}\} \text{P}^2\text{O}^7$, ou bien de la même composition moins $\frac{1}{10} \text{Na}^4\text{P}^2\text{O}^7$. Le cuivre seul donne l'orthophosphate $\text{Cu}^3\text{Na}\}4\text{PO}^4$, et le glucinium l'orthophosphate $\text{Gl}^1\text{Na}\}\text{PO}^4$. D'après M. Scheffer, le zinc donne un sel analogue.

Les *métaux triatomiques* donnent en général des pyrophosphates de la formule $\text{R}^3\text{Na}\} \text{P}^2\text{O}^7$. Le didymium seul donne l'ortho-

phosphate normal RPO^4 et le bismuth le pyrophosphate normal $\text{Bi}^4.3\text{P}^2\text{O}^7$.

Les métaux tétratomiques donnent en général des orthophosphates de la formule $\text{Na}^{\text{R}'''}\} 3\text{PO}^4$. L'étain donne, en outre, l'orthophosphate $\text{Na}^{\text{R}'''}\} 2\text{PO}^4$.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur un degré d'oxydation supérieur du titane;
par M. A. WELLER (1).

La coloration jaune que communique le peroxyde d'hydrogène à l'acide titanique est due à la production d'un oxyde supérieur. On obtient celui-ci en ajoutant H^2O^2 neutre à de l'hydrate titanique récemment précipité ou à sa solution concentrée, qu'on précipite ensuite *partiellement* par l'ammoniaque. Ce produit se dessèche en fragments cornés, d'un jaune brun. Chauffé, il perd de l'eau et de l'oxygène et se transforme en TiO^2 . Il se dissout dans les acides avec une couleur orangée.

La solution sulfurique peut être concentrée dans le vide et peut même être bouillie.

La solution chlorhydrique se décompose à chaud avec dégagement de chlore.

Les alcalis en excès et les agents réducteurs le décolorent instantanément.

D'après le chlore dégagé par l'action de HCl , et d'après l'acide titanique produit, la composition de cet oxyde supérieur se rapproche de TiO^3 . Ainsi, on a trouvé, pour une molécule TiO^2 , une quantité d'oxygène représentée par $\text{O}^{0.86}$; pour la substance séchée au bain-marie, on a obtenu $\text{O}^{0.58}$.

ED. W.

Sur le chlorhydrate d'hydroxylamine; par M. V. MEYER (2).

On obtient aisément de petites quantités de ce sel, exempt de sel ammoniac, par la méthode de Dumreicher, réduction de l'éther

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2500.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2789.

nitrique par le chlorure stanneux. Mais lorsqu'on veut opérer sur une échelle plus étendue, quelques centaines de grammes de sel, par exemple, on rencontre de grandes difficultés d'exécution, résultant des grandes quantités d'étain à précipiter par H^2S , etc., etc.

Le chlorhydrate d'hydroxylamine *pur* se conserve pour ainsi dire sans altération ; mais pour peu qu'il contienne des traces d'impuretés (F^2Cl^6 , HCl en excès), il se transforme bientôt en sel ammoniac ; la présence même de ce sel paraît être sans inconvénient.

Pour retirer l'hydroxylamine du liquide acide obtenu par la méthode ci-dessus, l'auteur le concentre fortement par l'évaporation, puis le sursature par le carbonate de soude, en refroidissant bien. Il neutralise ensuite exactement la liqueur filtrée et l'évapore. Le résidu, qui ne renferme que du chlorure de sodium, du sel ammoniac et du chlorhydrate d'hydroxylamine, est épuisé par l'alcool chaud, qui ne dissout que ce dernier sel et l'abandonne par le refroidissement. Le sel ainsi obtenu renferme 90 % de chlorhydrate d'hydroxylamine et se conserve bien. ED. W.

**Sur la toxicité de l'hydroxylamine ; par MM. C. RAIMONDI
et G. BERTONI (1).**

L'hydroxylamine se transforme facilement en acide nitreux en présence des oxydants (2).

Ce fait a engagé les auteurs à étudier l'action toxique de l'hydroxylamine, qui doit, d'après ces réactions, se comporter comme un poison du sang. L'expérience a confirmé ces prévisions ; l'empoisonnement par l'hydroxylamine peut être foudroyant, lorsqu'on injecte cette substance directement dans le sang. Sous la forme lente, obtenue par injection hypodermique, on remarque deux phases ; dans la première il y a excitation ; dans la seconde il se manifeste des symptômes d'asphyxie, accompagnés de collapsus ; le cœur s'arrête en diastole et le sang présente une couleur chocolat ; la forme des globules n'est pas altérée.

L'hydroxylamine est donc un poison du sang qui, en attaquant la matière colorante des globules, les empêche d'absorber l'oxygène et de concourir ainsi à l'hématose. L'analyse spectrale démontre également ce fait.

(1) *Gazzetta chimica italiana*, 1882 t. 12, p. 199.

(2) *Bertoni, Gazzetta chimica italiana* 1879.

L'hydroxylamine se transforme dans le sang en nitrite, ainsi que les auteurs l'ont démontré par expérience. (Voir t. 33, p. 667).

G. DE B.

Sur les nitrososulfures et les nitrosocyanures;

par M. O. PAVEL (1).

NITOSOULFURES DE LA PREMIÈRE SÉRIE. — L'auteur a montré (t. 34, p. 184) que les composés obtenus par l'action du sulfate ferreux sur un mélange de sulfure alcalin et d'un nitrite renferment toujours de l'alcali. Voici comment il convient de préparer le sel potassique : A une solution bouillante de 35 grammes de nitrite de sodium dans 400^{cc} d'eau, on ajoute une solution, dans le même volume d'eau, de monosulfure de potassium préparé avec 44 grammes de potasse caustique. On chauffe de nouveau jusqu'à l'ébullition, puis on fait couler lentement dans le mélange une solution légèrement acide de 150 grammes de sulfate ferreux dans 1200^{cc} d'eau. On laisse digérer le tout à 100° pendant une demi-heure, on filtre rapidement et on abandonne le liquide à lui-même pendant 48 heures, après y avoir ajouté de la potasse étendue. On fait recristalliser le dépôt dans de l'eau à 70°, avec addition d'un peu de potasse. On obtient ainsi 30 grammes de sel pur.

Si l'on emploie plus de sulfure alcalin, on obtient des sulfures doubles, l'un soluble, $2\text{FeS} \cdot \text{K}_2\text{S}$, l'autre insoluble, $\text{FeS}_2 \cdot \text{FeS} \cdot \text{K}_2\text{S}$.

L'auteur assigne aujourd'hui au sel en question la formule $\text{Fe}^4(\text{AzO})^7\text{S}^3\text{K} + \text{H}^2\text{O}$. Le sel d'ammonium est moins soluble que celui de potassium; le sel de rubidium l'est encore moins; le sel de césium, le plus stable de tous, est insoluble dans l'eau froide. Ces sels sont inaltérables à l'air et à la lumière diffuse. Ceux de sodium, lithium, calcium, baryum et magnésium sont beaucoup moins stables. Les sels de thallium et de plomb sont peu solubles. Le premier cristallise dans l'eau bouillante, mais en se décomposant en partie; il renferme $\text{Fe}^4(\text{AzO})^7\text{S}^3\text{Tl} + \text{H}^2\text{O}$.

Si l'on chauffe ces sels au contact de l'air, ils se décomposent avec incandescence en dégageant des produits gazeux (H^2O , Az^2O , Az , SO^2 , vapeurs de sulfate d'ammonium); le résidu renferme du sulfure de fer mélangé d'oxyde ferroso-ferrique et d'un sulfato.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2600 à 2615.

L'addition de SO^4H^2 concentré et refroidi à 0° à une solution du sel de sodium, en décompose une partie et détermine la formation d'un précipité cristallin de sel ferreux $[\text{Fe}^4(\text{AzO})^7\text{S}^3]^2\text{Fe}$. A chaud, il y a décomposition complète. Si l'on emploie de l'acide étendu, on obtient à la température ordinaire un précipité amorphe de l'acide libre $\text{Fe}^4(\text{AzO})^7\text{S}^3\text{H}$, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble dans le sulfure de carbone et le chloroforme avec une couleur brun foncé.

Le sulfate d'argent décompose à froid les sels de cette série ; si l'on chauffe, il se dégage de l'azote et du bioxyde d'azote. Il se précipite de l'argent, du sulfure d'argent et de l'oxyde ferrique, tandis que la solution contient du sulfate ferreux (avec AzO) et du sulfate alcalin. L'oxyde d'argent agit d'une manière analogue. Le chlore et l'iode décomposent ces sels. Si l'on chauffe ceux-ci avec un sulfure alcalin, il se dégage AzH^3 , et l'on obtient les sulfures de fer doubles signalés plus haut. La potasse concentrée agit de même, mais moins complètement.

NITROSOSULFURES DE LA SECONDE SÉRIE $\text{Fe}(\text{AzO})^2\text{SM}'$. — Ils se produisent par l'action d'une lessive alcaline étendue sur les sels de la série précédente ; il ne se dégage pas d'ammoniaque (à moins qu'on emploie le sel d'ammonium). Mais il y a production de protoxyde d'azote et un précipité cristallin d'oxyde ferrique. Les nitrososulfures de la seconde série sont très instables (surtout celui de césium) et se convertissent de nouveau en ceux de la première série. Sauf le sel de fer, ils sont insolubles dans l'éther, le sulfure de carbone et le chloroforme. Le sel de fer lui-même est moins soluble dans ces liquides et dans l'eau que celui de la première série. Le sel de thallium est tout à fait insoluble. Le sel d'ammonium ne s'obtient qu'en dissolvant l'acide libre dans le sulfure ammonique. Il se transforme très facilement, surtout à chaud, dans le premier sel ammoniacal, avec séparation de soufre.

L'analyse du sel de potassium conduit à la formule $\text{Fe}(\text{AzO})^2\text{SK} + 2\text{H}^2\text{O}$. Le sodium renferme $4\text{H}^2\text{O}$.

On obtient le *ferrinitrososulfure d'éthyle* $\text{Fe}(\text{AzO})^2\text{S}(\text{C}^2\text{H}^5)$, en distillant rapidement une solution alcoolique du sel de potassium avec un excès d'iodure d'éthyle. On lave le résidu à l'eau, puis à l'alcool aqueux, et on le fait cristalliser dans la benzine. On obtient ainsi des tables clinorhombiques noires et brillantes, d'une grande beauté (mesures de M. le docteur Tenne). Angles

$pm = 71^{\circ} 11'$; $mg^1 = 119^{\circ} 39'$; $g^1e^1 = 117^{\circ} 17'$. Rapport des axes $= 0,61319 : 1 : 0,5541$. Angle $\beta = 68^{\circ} 13' 20''$. Cet éther fond à 78° ; chauffé plus fort, il déflagre vivement en émettant des gaz et des vapeurs, ainsi que des flocons d'oxyde ferrique. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, soluble avec une couleur jaune rouge dans le sulfure de carbone, le chloroforme, l'iodure d'éthyle et la benzine. Il devient très électrique par le frottement et émet des vapeurs de sulfure d'éthyle. Les agents sans action sur le sulfure d'éthyle ne l'attaquent pas. L'acide nitrique l'oxyde énergiquement.

La chaleur agit sur les nitrososulfures de la seconde série à peu près comme sur ceux de la première.

Les acides étendus produisent dans leurs solutions étendues un précipité amorphe jaune-brun d'acide libre, insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'éther; très soluble, avec une couleur brune, dans le sulfure de carbone et le chloroforme. Cet acide n'est jamais pur et renferme toujours l'acide n° 1 dans lequel il se transforme sous l'influence de la chaleur, avec dégagement de H^2S , Az et Az^2O .

Les sels n° 2 sont oxydés par le permanganate; la solution renferme de l'alcali libre, du sulfate et de l'azotite alcalins; le dépôt est formé d'oxyde de manganèse et de Fe^2O^3 .

Exposés à l'air, ces sels se recouvrent de soufre et de Fe^2O^3 ; la solution est alors alcaline et renferme, outre le sel de la première série, de l'hyposulfite et de l'azotite alcalins. En solution alcaline, ils sont stables. Ils se transforment en sels n° 1, sans dépôt notable de Fe^2O^3 , sur l'influence d'un courant de CO^2 .

Le ferri cyanure de potassium, sans action sur les sels n° 1, attaque les sels n° 2. Si le réactif est en excès, et si l'on fait passer du gaz carbonique, il se produit un dégagement tumultueux de bioxyde d'azote; il se précipite du soufre et du bleu de Prusse soluble, rendu insoluble par le cyanure jaune que renferme la solution.

CONSTITUTION DES NITROSOSULFURES. — Ces sels renferment évidemment le groupe AzO et non AzO^2 ; ils ne représentent pas non plus un dérivé ammoniacal. Il convient de les envisager comme renfermant le groupe $Fe(AzO)^2S$ uni à $Fe(AzO)^2$ et à un sulfure alcalin. Le métal alcalin, en effet, est uni au soufre et non à un

groupe AzO, l'existence de l'éther le prouve suffisamment. Ces sels sont représentés par les formules générales



ce qui donne pour les formules empiriques :



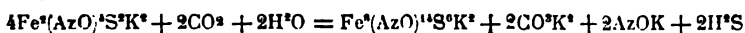
On peut représenter la formation du sel n° 1 par l'équation



et la transformation du sel I dans le sel II par :

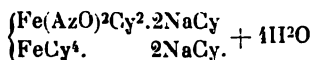


L'auteur représente enfin la même transformation par CO^2 par l'équation :



seulement l'hypoazotite de potassium est décomposé par H^2S .

CONSTITUTION DES NITROPRUSSIATES. — L'auteur commence par confirmer analytiquement la formule proposée par Gerhardt pour le nitroprussiate de sodium, $\text{Fe}(\text{AzO})\text{Cy}^5\text{Na}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. Si l'on double la formule, on peut envisager ce sel comme renfermant le groupe $\text{Fe}(\text{AzO})^2\text{Cy}^2$, analogue à $\text{Fe}(\text{AzO})^2\text{S}$, et écrire



Chauffé sous pression dans une atmosphère de CO^2 , ce sel se transforme en ferrocyanure, bleu de Prusse, cyanogène et bioxyde d'azote. Avec la chaux sodée, il dégage AzH^3 . Traité en solution par H^2S , il donne, entre autres produits, du ferronitroso-sulfure de sodium de la première série. Inversement, les nitrososulfures sont transformés en nitrosocyanures par le cyanure de mercure à froid; à chaud, il se dégage du cyanure d'ammonium.

La réaction caractéristique des alcalis sur les nitroprussiates, donnant naissance à du ferrocyanure et azotite, s'explique par l'équation



(1) Le sel de sodium renferme $4\text{H}^2\text{O}$; les sels d'ammonium et de lithium, $2\text{H}^2\text{O}$.

(2) Le sel de sodium renferme $8\text{H}^2\text{O}$.

que l'auteur a vérifiée quantitativement par l'oxyde de fer séparé.

Dans la formation des nitroprussiates, l'acide azotique transforme d'abord l'acide ferrocyanhydrique (dont l'auteur double la formule) $(\text{FeCy}^3\text{4CyH})^2$ en ferricyanure qu'il écrit $\begin{cases} \text{FeCy}^4\text{.2CyH} \\ \text{FeCy}^3\text{.4CyH} \end{cases}$ puis en $(\text{FeCy}^4\text{.2CyH})^2$, composé instable, dans lequel le bioxyde d'azote, provenant de la réduction de l'acide azotique, déplace Cy^2 pour donner l'acide nitrosocyanhydrique $\begin{cases} \text{FeCy}^2(\text{AzO})^2\text{.2HCy} \\ \text{FeCy}^4\text{.2HCy} \end{cases}$.

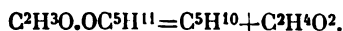
ED. W.

CHIMIE ORGANIQUE.

Décomposition de l'acétate d'amyle tertiaire par la chaleur;
par M. N. MENCHOUTKINE (1).

L'acétate qui a servi aux expériences de l'auteur a été préparé en partant de l'alcool amylique tertiaire, ou *éthylidiméthylcarbinol*, $\text{C}^2\text{H}^5(\text{CH}^3)_2\text{COH}$.

La décomposition totale de l'acétate d'amyle par la chaleur se fait d'après la réaction :



PREMIÈRE SÉRIE. — Température de 155°.

NOMBRE d'heures.	QUANTITÉ d'éther décomposée.	QUANTITÉ d'éther décomposée au bout de 4 heures.	NOMBRE d'heures.	QUANTITÉ d'éther décomposée.	QUANTITÉ d'éther décomposée au bout de 4 heures.
2	1,25	—	48	48,18	15,05
4	1,45	1,45	52	61,68	13,50
8	2,23	0,78	56	74,51	12,83
12	2,44	0,21	60	82,70	8,19
16	3,58	3,72	64	85,07	2,37
	3,87		72	89,16	2,04
20	3,91	0,19	76	92,02	2,96
24	6,21	7,23	80	96,18	3,16
	8,24		84	91,93	—
28	10,67	3,64	88	96,21	0,28
32	14,07	3,80	92	98,81	0,60
36	19,58	4,91	144	97,56	—
40	25,46	5,88	216	96,61	—
44	33,13	7,67			

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2512.

DEUXIÈME SÉRIE. — Température de 155°.

NOMBRE d'heures.	QUANTITÉ d'éther décomposée.	QUANTITÉ décomposée en 4 heures.	NOMBRE d'heures.	QUANTITÉ d'éther décomposée.	QUANTITÉ décomposée en 4 heures.
4	2,65	2,65	40	58,43	22,24
8	4,82	2,17	44	63,63	5,21
12	6,09	1,27	48	77,22	13,59
16	9,79	3,70	52	88,07	10,85
24	18,76	4,98	64	91,56	1,24
28	19,87	1,11	68	92,34	0,78
32	25,68	5,81	72	93,14	0,80
36	36,18	10,50	96	91,11	—

TROISIÈME SÉRIE. — Température de 155°.

NOMBRE D'HEURES.	QUANTITÉ D'ÉTHÉR décomposée.	NOMBRE D'HEURES.	QUANTITÉ D'ÉTHÉR décomposée.
8	3,94	68	94,58
12	5,35	76	93,45
16	7,71	80	94,10
28	25,82	88	94,66
32	33,01	92	97,47
52	92,58	96	96,78
56	92,96	144	96,63
64	93,46	216	97,49
64	95,00		

QUATRIÈME SÉRIE. — Température de 145°.

NOMBRE D'HEURES.	QUANTITÉ D'ÉTHÉR décomposée.	NOMBRE D'HEURES.	QUANTITÉ D'ÉTHÉR décomposée.
24	2,96	120	90,98
76	21,38		94,91
100	60,54	144	95,48
104	70,66	168	96,22
108	81,44	264	96,70
116	88,90	312	96,84

CINQUIÈME SÉRIE. — Température de 140°.

NOMBRE D'HEURES.	QUANTITÉ D'ÉTHÉR décomposée.	NOMBRE D'HEURES.	QUANTITÉ D'ÉTHÉR décomposée.
24	1,69	»	»
48	3,74	»	»
96	4,23	»	»

SIXIÈME SÉRIE. — Température de 125°.

NOMBRE DE JOURS.	QUANTITÉ D'ÉTHÈRE décomposée.	NOMBRE DE JOURS.	QUANTITÉ D'ÉTHÈRE décomposée.
6	2,06	17	6,49
10	3,70	22	7,02
12	5,64	27	8,00
15	6,36	37	9,52
16	6,45	46	11,24

SEPTIÈME SÉRIE. — Température de 100°.

Au bout de 22 jours, pas trace de décomposition. L'auteur a arrêté l'expérience à ce moment. W. C.

Décomposition de l'acétanilide par l'eau;
par M. N. MENCHOUTKINE (1).

Voici les résultats obtenus par l'auteur :

NOMBRE d'heures de chauffe.	TEMPÉRATURE.	RAPPORT moléculaire entre l'acétanilide et l'eau.	ACÉTANILIDE décomposée.	LIMITES.
		mol. mol.		
72	155°	1 : 1,03 (H ² O)	19,75 %	80,25 %
144	155°	1 : 0,87 »	13,50	86,50
192	155°	1 : 1 »	19,57	80,43
210	155°	1 : 0,88 »	15,59	84,41
312	155°	1 : 0,90 »	18,69	81,31

W. C.

Sur l'isovanilline; par M. R. WEGSCHEIDER (2).

En chauffant à 100° en tubes scellés l'acide opianique avec de l'acide chlorhydrique fumant, l'auteur n'a obtenu que de l'acide méthylnoropianique, conformément aux résultats énoncés autrefois par Matthiessen et Foster. Le méthylnoropianate de potassium cristallise en aiguilles soyeuses, ayant pour formule $C^9H^7O^5K + 2H^2O$: il perd à 120° ses deux molécules d'eau de cristallisation.

Lorsqu'on chauffe pendant trois heures en tubes scellés à

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2052.

(2) *Monatshefte für chemie*, t. 3, p. 789.

160-170° de l'acide opianique (4 gr.) avec de l'acide chlorhydrique dilué (8^c HCl d'une densité de 1,196 + 30^c H₂O), on obtient des cristaux qui sont un mélange d'acide opianique inaltéré et d'*isovanilline*. On peut séparer ces deux corps par cristallisation dans l'eau bouillante : l'*isovanilline* se dépose la première. Si l'on chauffe le mélange précédent pendant cinq heures à 170°, il se forme en outre de l'aldéhyde protocatéchique.

L'*isovanilline* cristallise en aiguilles brillantes, clinorhombiques, qui se ramollissent à 115° et fondent à 116-117°. Elle est inodore à froid, et répand à chaud une odeur d'anisol. Elle est sublimable sans décomposition. Elle est peu soluble dans l'eau froide, le sulfure de carbone et l'éther de pétrole, très soluble dans l'eau chaude, l'éther, l'acide acétique cristallisable et dans les alcools méthylique, éthylique et amylique, extrêmement soluble dans le chloroforme et l'acétate d'éthyle. Elle se dissout mal dans la soude ; facilement au contraire dans l'ammoniaque et dans la potasse en donnant des liquides jaunes d'où elle est reprécipitée par les acides. L'acide sulfurique concentré la colore en jaune, puis en jaune-rougeâtre, et la dissout à l'ébullition en un liquide rouge de sang. Elle ne donne rien avec le chlorure ferrique ni avec le sous-acétate de plomb ; elle réduit à chaud le nitrate d'argent. Enfin, elle forme avec les bisulfites alcalins des combinaisons solubles.

L'*isovanilline* se produit en petite quantité quand on chauffe l'acide méthylnoropianique à 170-185°.

En considérant que l'*isovanilline* est le premier produit du dédoublement de l'acide opianique, et qu'elle se transforme en aldéhyde protocatéchique par l'action ultérieure de l'acide chlorhydrique, l'auteur l'envisage comme ayant la constitution $C^6H^3(CHO)_{(1)}(OH)_{(3)}(OCH^3)_{(4)}$.

AD. F.

Sur la préparation des trois méthylbenzoyles nitrés isomériques ; par M. M. GEVEKONT (1).

Lorsqu'on ajoute au composé sodique de l'éther acétylacétique en suspension dans l'éther, une solution étherée d'un des trois chlorures de nitrobenzoyle, il se manifeste une vive réaction, que l'on achève en faisant bouillir pendant quelque temps au réfrigérant à reflux. La dissolution étherée, séparée par filtration du chlorure de sodium, abandonne par l'évaporation du dissolvant,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2084.

une huile rouge, douée d'une odeur piquante : c'est un dérivé nitrobenzoylé de l'éther acétylacétique. Ce corps, saponifié par une ébullition prolongée avec de l'acide sulfurique dilué, fournit le *nitrométhylbenzoyle* correspondant. On sursature par une base alcaline et on isole le produit par distillation avec la vapeur d'eau. Les dérivés nitrés méta et para ainsi obtenus sont identiques aux produits obtenus par M. Drewsen. (*Bull. Soc. chim.*, t. 39, p. 439. — *Liebigs Annalen der Chemie*, t. 212, p. 159.)

Le dérivé *ortho* qui n'était pas encore connu est plus intéressant eu égard à ses rapports avec le groupe de l'indigotine.

On le prépare de la manière suivante :

On dissout l'éther acétylacétique dans 5 fois son poids d'éther sec et on y ajoute la quantité calculée de sodium finement divisé ; au bout de quelques heures le tout est transformé en une masse pâteuse d'un composé sodique.

On additionne alors de la quantité calculée de chlorure de benzoyle orthonitré, dissous dans deux fois son poids d'éther ; on chauffe pendant quelque temps à l'ébullition. La réaction est très nette ; la totalité du sodium se transforme en chlorure ; on filtre, on évapore l'éther et on fait bouillir le résidu pendant 8 ou 10 heures avec 5 fois son volume d'un mélange d'une partie d'acide sulfurique concentré et de deux parties d'eau. Lorsque l'acide carbonique cesse de se dégager, l'opération est terminée ; on sursature par une base alcaline et on épuise par l'éther ; on purifie le produit par distillation dans le vide : on obtient ainsi l'*orthonitrométhylbenzoyle* sous la forme d'une huile jaunâtre douée d'une odeur particulière assez agréable. Il ne se solidifie pas à -20° ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans le chloroforme.

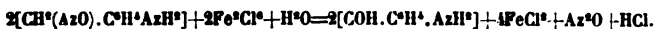
Orthoamidométhylbenzoyle. — On obtient ce corps en réduisant le dérivé nitré par l'étain et l'acide chlorhydrique. Le *chlorhydrate* s'obtient en précipitant l'étain par l'hydrogène sulfuré. Il forme des aiguilles incolores, très solubles dans l'eau. La *base libre* peut être distillée dans le vide sans décomposition ; elle est douée d'une odeur piquante caractéristique. Son dérivé acétylé forme des aiguilles soyeuses, fusibles à $76-77^{\circ}$. G. DE B.

Sur l'aldéhyde ortho-amidobenzéique ; par M. S. GABRIEL (1).

L'oxydation de la nitrosométhylorthonitrobenzine fournit la benzaldéhyde orthonitrée (t. 37, p. 269). Cette réaction, paraissant

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 3004.

sant spéciale aux dérivés nitrosométhylés, l'auteur l'a étendue à la nitrosométhylorthoamidobenzine. Traité par le chlorure ferrique, ce corps fournit en effet l'aldéhyde orthoamidobenzoïque :



ED. W.

Sur l'aldéhyde métoxybenzoïque et sur ses dérivés ;
par MM. F. TIEMANN et R. LUDWIG (1).

L'aldéhyde métoxybenzoïque se produit par réduction partielle de l'acide métoxybenzoïque ; elle est accompagnée d'alcool métoxybenzylique (Sandmann ; v. d. Velden, t. 30, p. 136). D'après une patente (2) de la maison Meister, Lucius et Bruning pour la fabrication de la vanilline, on obtient cette aldéhyde en partant de l'aldéhyde benzoïque, qu'on transforme d'abord en dérivé métanitré, puis successivement en dérivés amidés, diazoïques, etc.

Pour préparer l'aldéhyde métoxybenzoïque, on introduit l'aldéhyde benzoïque dans une solution de 1 molécule de salpêtre dans l'acide sulfurique, en évitant que la température ne dépasse 30°. On étend ensuite d'eau et on exprime la masse cristalline composée en grande partie de l'aldéhyde métanitrée. Le dérivé amidé s'obtient en réduisant le composé nitré par l'étain et l'acide acétique, saturant par la soude et agitant avec de l'éther ; mais il n'est pas nécessaire de l'isoler pour obtenir l'aldéhyde métoxybenzoïque. Pour cela, on traite le dérivé métanitré par une quantité calculée de chlorure stanneux en solution chlorhydrique ($150^{\text{gr}}.\text{SnCl}^{\text{H}} + 2\text{H}^{\text{H}}\text{O}$ dans 1 lit. HCl concentré) et l'on fait digérer le mélange à 40-50°. La réduction terminée, on ajoute à la liqueur filtrée, fortement refroidie, une solution aqueuse de nitrite de sodium en léger excès. Le mélange, additionné ensuite de HCl concentré, se prend peu à peu en une bouillie d'aiguilles blanches de la combinaison diazoïque $[\text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}(\text{COH})_1(\text{Az}^{\text{H}}\text{Cl}^{\text{H}})_3]^{\text{H}}\text{SnCl}^{\text{H}}_4$. L'eau chaude décompose cette dernière en produisant l'aldéhyde oxybenzoïque cherchée. Il n'est du reste pas nécessaire d'isoler le dérivé diazoïque.

L'aldéhyde métoxybenzoïque $\text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}(\text{COH})_{(1)}(\text{OH})_{(3)}$ cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles blanches, fusibles à 104° ; elle est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, insoluble dans la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2043 à 2059.

(2) *Patente allemande*, N° 18016, du 20 Septembre 1881.

ligroïne. Sa solution aqueuse est colorée faiblement en violet par Fe^2Cl^6 ; elle précipite l'acétate neutre de plomb, ce qui la distingue de l'aldéhyde paroxybenzoïque. Elle forme avec SO^3NaH une combinaison soluble.

Acétométoxybenzaldéhyde $\text{C}^6\text{H}^4(\text{COH})(\text{OC}^2\text{H}^3\text{O})_{\text{m}}$. — On délaye la combinaison potassique de l'aldéhyde dans l'éther et on y ajoute la quantité équivalente d'anhydride acétique. La solution étherée filtrée abandonne le dérivé acétylé sous la forme d'une huile incolore, qui distille à 263° et qui donne avec SO^3NaH une combinaison peu soluble.

Si l'on traite l'aldéhyde elle-même, à chaud, par un excès d'anhydride acétique, on obtient une combinaison de ce dernier avec le dérivé acétylé précédent, soit $\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^3\text{O})^2.\text{OC}^2\text{H}^3\text{O}$; cette combinaison cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes, qui fondent à 76° ; elle est peu soluble dans l'eau.

Métoxyméthylbenzaldéhyde $\text{C}^6\text{H}^4(\text{COH})(\text{OCH}^3)_{\text{m}}$. — Liquide distillant à 230° , peu soluble dans l'eau, d'une odeur agréable. Sa combinaison avec le bisulfite de sodium est peu soluble. On l'obtient par l'action de l'iodeure de méthyle à 100° sur une solution d'aldéhyde et de potasse dans l'alcool méthylique.

Acide acétométacoumarique $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}^2\text{H})(\text{OC}^2\text{H}^3\text{O})_{\text{m}}$. — On fait bouillir pendant 5 heures un mélange de 1 partie d'aldéhyde métoxybenzoïque, 7 parties d'acétate de sodium anhydre et 5 parties d'anhydride acétique, et l'on traite le produit de la réaction, avant sa solidification, par l'eau chaude. On dissout l'huile qui se sépare dans l'éther et, après avoir enlevé l'excès d'aldéhyde par SO^3NaH , on agite la solution étherée avec du carbonate de sodium qui dissout l'acide acétocoumarique. On remet celui-ci en liberté par SO^4H^2 et on le fait cristalliser dans l'eau bouillante. Aiguilles blanches, fusibles à 151° , peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, insolubles dans la ligroïne. Sa solution ammoniacale précipite les sels métalliques. Le sel d'argent cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles étoilées.

Acide métacoumarique $\text{C}^6\text{H}^4=(\text{CHCH}.\text{CO}^2\text{H})(\text{OH})_{\text{m}}$. — Obtenu par saponification du dérivé acétylé, il cristallise dans l'eau chaude en prismes incolores, fusibles à 191° . Il se dissout dans SO^4H^2 avec une couleur jaune, qui passe au rouge lorsqu'on chauffe. Le sel d'argent est un précipité cristallin blanc. Cet

acide prend aussi naissance par la décomposition du nitrate métadiazocinnamique par l'eau.

Acide hydro-métacoumarique $C^6H^4(CH^3.CH^3.CO^2H)(OH)_m$. — Il se produit lorsqu'on traite à chaud l'acide métacoumarique par l'amalgame de sodium et l'eau. L'éther l'enlève à la solution acidulée et l'abandonne en longues aiguilles par l'évaporation. Il fond à 111° . Son sel d'argent, inaltérable à l'ébullition, cristallise par le refroidissement de sa solution.

Acide méthyl-métacoumarique $C^6H^4(CH=CH.CO^2H)(OCH^3)_m$. — On peut l'obtenir en partant de l'aldéhyde méthyl-métoxybenzoïque ou en traitant l'acide métacoumarique par l'iodure de méthyle et la potasse. Il cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles incolores, fusibles à 115° . Sa solution ammoniacale donne un précipité cristallin vert clair avec le sulfate de cuivre. Les précipités plombique et argentique sont solubles dans l'eau bouillante.

L'acide hydrométhyl-métacoumarique, obtenu par l'action de l'amalgame de sodium sur le précédent, se sépare de sa solution sous la forme d'une huile épaisse se prenant dans le vide en longues aiguilles transparentes. Il fond à 51° et est très soluble dans tous les dissolvants.

NITRATION DE L'ALDÉHYDE MÉTOXYBENZOÏQUE. — Lorsqu'on traite l'aldéhyde métoxybenzoïque par 5 parties d'acide azotique froid de 1,4 de densité, ou qu'on le chauffe avec 10 parties d'acide de 1,1 de densité, on obtient par la dilution une masse cristalline jaune, partiellement soluble dans la benzine ou le chloroforme. La partie insoluble est la *nitroxybenzaldéhyde* que les auteurs désignent par β . La partie soluble renferme les modifications α et γ , inégalement solubles dans un mélange de benzine et de ligroïne. Ces modifications peuvent aussi être séparées par cristallisations fractionnées dans l'eau, à des températures différentes.

L' α -*nitrométoxybenzaldéhyde* $C^6H^3(COH)_{(1)}(OH)_{(3)}(AzO)_?$ est soluble dans la benzine et dans la ligroïne; elle cristallise dans l'eau bouillante en lamelles jaunes, fusibles à 128° . La modification β , avec AzO^2 dans une position inconnue, comme pour α , est plus soluble dans l'eau, très peu dans la benzine; elle fond à 166° et cristallise en aiguilles. Quant à la modification γ , peu soluble dans la ligroïne, elle cristallise en prismes et fond à 138° .

On transforme ces modifications en dérivés oxyméthylés par l'action de l'iodure de méthyle et de la potasse.

Nitrométhylmétoxybenzaldéhyde α -C⁶H³(COH)₄(OCH₃)₃(AzO)₂. Elle cristallise en aiguilles feutrées blanches, fusibles à 107°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, peu solubles dans l'eau. Il en est de même de la modification β , qui fond à 82-83° et cristallise en lamelles blanches. La modification γ enfin cristallise dans l'alcool étendu en fines aiguilles blanches, qui fondent à 98°.

La nitration de la méthylmétoxybenzaldéhyde fournit d'après la patente signalée plus haut, les dérivés ci-dessus. Suivant les auteurs, on obtient ainsi les dérivés dinitrés α et β ,



dans lesquels il reste à déterminer la position des groupes AzO².

La modification α cristallise dans l'eau en belles aiguilles blanches, solubles dans l'alcool, etc., très peu solubles dans la ligroïne; elle fond à 110°. La modification β , la plus abondante, fond à 155°. Elle est presque insoluble dans l'eau. Elle se dissout à chaud dans l'alcool, le chloroforme, la benzine; cette dernière l'abandonne par le refroidissement en prismes incolores. ED. W.

Action du chlorure de cyanogène sur les acides amidés;

par M. J. TRAUBE (1)

L'auteur a étudié l'action du chlorure de cyanogène sur les acides amidés dans l'espoir d'arriver ainsi aux acides cyano-amidés. Il a obtenu les résultats suivants :

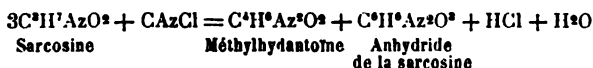
Action du chlorure de cyanogène sur l'alanine. — Le chlorure de cyanogène n'agit que très difficilement sur une solution aqueuse d'alanine; la majeure partie de l'alanine reste inaltérée. On a pu obtenir de petites quantités d'un acide présentant les propriétés de l'acide lacturamique.

Action du chlorure de cyanogène sur la sarcosine. — En faisant passer un courant de chlorure de cyanogène sur de la sarcosine fondue, il se dégage abondamment de l'eau. Le produit de la réaction renferme un chlorhydrate: ce corps est un mélange; par cristallisation fonctionnée dans l'eau, on parvient à le scinder en deux corps: l'un, moins soluble, est constitué par la méthylhydantoïne; l'autre, qui reste dans les eaux-mères, est un anhydride de la sarcosine. Ce dernier cristallise en tables hexagonales incolores, très solubles dans l'alcool, l'eau et l'éther, fusibles à 143-146°. Il est doué d'une saveur amère; il ne forme pas de com-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2110.

binaison cristallisée avec le chlorure de zinc comme la sarcosine; en revanche, il donne un *chloroplatinate* de la formule $(C^6H^{12}Az^2O^3)^2.H^2PtCl^6$, qui cristallise en tables jaune-rougeâtre, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Il est probable que dans l'action du chlorure de cyanogène sur la sarcosine, il s'élimine d'abord de l'eau qui, en s'unissant au chlorure de cyanogène, forme de l'acide cyanique avec élimination d'acide chlorhydrique. Cet acide cyanique, en réagissant sur la sarcosine, donne de la méthylhydantoïne et de l'eau. Quoi qu'il en soit, la réaction finale est représentée par l'équation suivante :



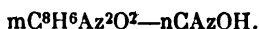
Acide métacyanamidobenzoïque. — Le chlorure de cyanogène réagit déjà à froid sur une dissolution alcoolique d'acide métamidobenzoïque. La transformation en acide cyanamidobenzoïque $C^6H^4(AzH.CAz)_{(1)}(COOH)_{(3)}$ est quantitative; on précipite la liqueur alcoolique par l'eau. Il faut opérer rapidement si on veut éviter une transformation complète du produit formé. L'acide métacyanamidobenzoïque contient 1/2 molécule d'eau de cristallisation; il forme des aiguilles blanches, soyeuses, à peu près insolubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude, solubles dans l'éther et dans le chloroforme.

L'acide cyanamidobenzoïque se décompose lorsqu'on le chauffe au-dessus de 140°; il fond au-dessus de 200° en dégageant des gaz; chauffé avec de l'eau de baryte à 140°, il se scinde en ammoniacque, anhydride carbonique et acide amidobenzoïque. L'eau pure ne l'attaque pas, même à la température de l'ébullition; en revanche, il est facilement décomposé par les acides.

L'acide cyanamidobenzoïque est précipité en brun par les sels de cuivre; cette propriété, commune à toutes les cyanamides, permet de distinguer l'acide cyanamidobenzoïque de tous les dérivés du groupe de l'acide métamidobenzoïque connus jusqu'ici.

Action de la chaleur sur l'acide métacyanamidobenzoïque et du chlorure de cyanogène sur l'acide métamidobenzoïque en fusion. — L'acide cyanamidobenzoïque se décompose lentement à 140°, beaucoup plus rapidement vers 210-220°; il se produit un dégagement tumultueux d'acide cyanique, et on obtient un résidu blanc, solide, insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther,

partiellement soluble dans les liqueurs alcalines bouillantes. Ce produit est un mélange de plusieurs substances, dont la composition peut être représentée par la formule générale :



On obtient un produit analogue en traitant par le chlorure de cyanogène l'acide métamidobenzoïque en fusion. Il se forme, en outre, d'autres corps, entre autres de l'acide uréo-dibenzoïque : $CO(AzH.C^6H^4.COOH)^2$.

Action de l'acide chlorhydrique sur l'acide métacyanamidobenzoïque. — L'acide métacyanamidobenzoïque, évaporé avec de petites quantités d'acide chlorhydrique, se transforme complètement en acide méta-uramidobenzoïque; on sait que les cyanamides se transforment, en général, en dérivés uréiques, sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

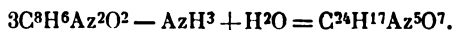
Action de l'hydrogène sulfuré et du sulfure d'ammonium sur l'acide métacyanamidobenzoïque. — L'hydrogène sulfuré ne s'unit que très lentement à l'acide cyanamidobenzoïque.

Si on dissout l'acide cyanamidobenzoïque dans le sulfhydrate d'ammoniaque et qu'on abandonne la liqueur au repos pendant vingt-quatre heures, il se forme quantitativement de l'acide thio-uramidobenzoïque : $AzH^2-CS-AzH.C^6H^4-CO.OH$.

Le produit ainsi obtenu est identique avec l'acide décrit par M. Arzruni (t. 15, p. 202). Il fond à 187°, en se décomposant. Contrairement aux assertions de M. Arzruni, l'auteur trouve que les sels de calcium et de baryum sont assez solubles.

Le métacyanamidobenzoate de baryum en solution aqueuse concentrée, chauffé pendant plusieurs jours au bain-marie, se décompose complètement; il se dégage beaucoup d'ammoniaque. En ajoutant à la liqueur de l'acide chlorhydrique, il se précipite une masse résineuse d'où l'éther extrait un acide cristallisant en agrégations sphéroïdales, de la formule $C^{24}H^{17}Az^5O^7$.

Ce corps est probablement un produit de substitution de l'améline; il s'est formé d'après l'équation :



Cet acide est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il forme des sels insolubles avec le zinc, le plomb, le cuivre et le mercure.

Action de l'ammoniaque et de l'aniline sur l'acide métacyana-

midobenzoïque. — L'ammoniaque, même à l'état naissant, n'agit pas sur l'acide métacyanamidobenzoïque; en revanche, l'aniline agit lentement sur ce corps, en le transformant en *phényl-*

benzocréatine : $\text{AzH}-\text{C} \begin{cases} \text{AzH.C}^6\text{H}^5 \\ \text{AzH.C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H} \end{cases}$ Ce corps cristallise en

mamelons solubles dans l'eau bouillante, presque insolubles dans l'alcool et dans l'éther bouillants.

Il fond à 165° en se décomposant. L'action de l'aniline sur l'acide cyanamidobenzoïque donne lieu à la formation de produits de polymérisation résineux.

Acides paracyanamidophénylacétique et para-uramidophénylacétique. — Le chlorure de cyanogène réagit sur l'acide paramidophénylacétique en solution alcoolique, comme sur l'acide métamidobenzoïque; l'équation suivante exprime la réaction :



On additionne d'eau la solution alcoolique et on l'épuise par l'éther; en évaporant la dissolution éthérée, on obtient des lamelles incolores, solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Ce corps fond à 134° en se décomposant.

L'acide paracyanamidophénylacétique est un corps très instable. Lorsqu'on évapore sa dissolution aqueuse, additionnée de petites quantités d'acide chlorhydrique, il se transforme en acide para-uramidophénylacétique, $\text{AzH}^2.\text{CO.AzH.C}^6\text{H}^4.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$.

Ce dernier forme des cristaux blancs, solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 174° en se décomposant. Ses sels alcalins sont solubles. Le chlorure ferrique les précipite en jaune rougeâtre.

Le chlorure de cyanogène n'agit ni sur la tyrosine ni sur l'acide hippurique.

G. DE B.

Sur l'acide méta-uramidobenzoïque et sur l'acide uréodibenzoïque; par M. J. TRAUBE (1).

L'auteur a répété les expériences de M. Griess et de M. Menchoutkine, dont les résultats diffèrent en plusieurs points. De ces recherches, il résulte les faits suivants :

L'acide uramidobenzoïque anhydre se dissout dans 139 parties d'alcool à 96 % et dans 786 parties d'éther. Le sel de baryum de cet acide n'a pu être obtenu cristallisé. Les sels de plomb

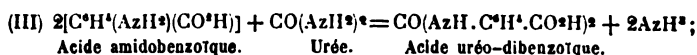
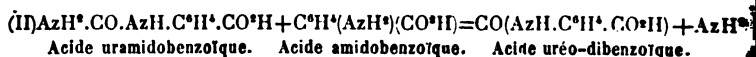
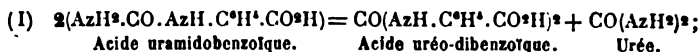
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1858.

paraissent être décomposés par l'eau, avec formation d'un sel de plomb basique tout à fait insoluble.

En chauffant l'acide uramidobenzoïque, il se forme de l'acide uréo-dibenzoïque : $\text{CO}(\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{COOH})^2$.

L'existence de l'oxybenzoylurée : $\begin{array}{c} \text{CO-AzH} \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{-AzH-CO} \end{array}$ de M. Menchoutkine est au moins douteuse.

L'acide uréodibenzoïque peut se former d'après les réactions suivantes :



C'est ce dernier procédé qui constitue le meilleur mode de préparation de l'acide uréodibenzoïque.

G. DE B.

Sur l'acide orthoamidophénylpropiolique et ses dérivés;
par MM. Ad. BAEYER et Fr. BLEHM (1).

Pour réduire l'acide nitrophénylpropiolique, les auteurs le dissolvent dans l'ammoniaque, qu'il faut toujours maintenir en grand excès et ajoutent à la solution une solution saturée de 10 parties de sulfate ferreux. La réduction est assez rapide. Après séparation du précipité brun noir d'oxyde de fer, on précipite l'acide amidé par HCl en très faible excès, on le lave à l'eau froide et on le sèche sur l'acide sulfurique. Il est en aiguilles microscopiques jaunâtres. Il est presque insoluble dans l'eau, le chloroforme, la ligroïne, la benzine, peu soluble dans l'éther; il se dissout un peu mieux dans l'alcool froid. L'alcool bouillant le dissout facilement, mais ne l'abandonne ni par refroidissement ni par addition d'eau. Par l'évaporation, on n'obtient qu'un produit résineux très coloré. Il est soluble dans les acides. Chauffé, il se décompose à 123-128° avec un abondant dégagement de CO^2 ; le résidu renferme de l'amidophénylacétylène. L'eau bouillante le décompose en produisant de l'orthoamidacétophénone.

Si l'on fait bouillir l'acide amidophénylpropiolique avec de la potasse et que l'on sature alors par HCl, on obtient une belle

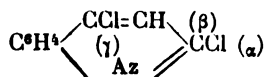
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2147.

coloration fuchsine, qui disparaît par les alcalis et reparaît par les acides.

Les amidophénylpropiolates alcalins sont très solubles; le sel de baryum l'est un peu moins. Le sel d'argent est un précipité jaunâtre qui déflagre légèrement par la chaleur. L'éther, obtenu par l'action de HCl sur la solution alcoolique de l'acide, cristallise dans l'alcool en aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 55°.

γ-Chlorocarbestyryle C^9H^6AzOCl . — Ce corps se sépare en flocons cristallins lorsqu'on fait bouillir la solution chlorhydrique de l'acide amidopropiolique. Il se produit par substitution de Cl à OH. Il cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles soyeuses qui fondent à 246°, puis se subliment sans décomposition. Il est peu soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans AzH^3 , soluble dans la soude d'où il est de nouveau précipité par CO^2 . Ce chlorocarbestyryle se forme facilement par l'action de l'eau sur le chlorhydrate amidophénylpropiolique, sel qui cristallise dans HCl concentré en petits prismes courts et épais. Le *γ-bromocarbestyryle*, obtenu d'une manière analogue, cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 266° et sublimentables. L'*iodocarbestyryle* γ fond à 276° et peut également être sublimé.

α-γ-Dichloroquinoléine $C^9H^5AzCl^2$. — Le carbestyryle étant l'*α*-oxyquinoléine, comme l'ont montré MM. Friedlænder et Ostermaier (t. 38, p. 441), le γ -carbestyryle ci-dessus doit fournir une dichloroquinoléine par l'action de PCl^5 . C'est ce qui a lieu en effet. Le produit de la réaction effectuée à 140°, introduit dans l'eau glacée, neutralisé puis distillé dans un courant de vapeur, fournit un corps solide ayant la composition de la dichloroquinoléine. Celle-ci est presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine. Elle cristallise dans l'alcool et fond à 67°. Celle qui dérive de l'hydrocarbestyryle fond à 104° et représente probablement le dérivé α - β . La dichloroquinoléine fusible à 67° doit donc être le dérivé



Le carbestyryle correspondant doit donc aussi être un dérivé γ -chloré (*para* à l'égard de l'azote).

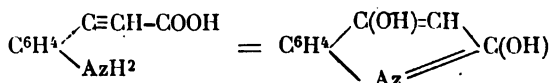
γ-Oxycarbestyryle $C^9H^7AzO^2$. — Ce corps se produit lorsqu'on introduit l'acide ortho-amidophénylpropiolique dans 10 parties d'acide sulfurique concentré, qu'on chauffe un instant à 145°, puis

qu'on étend, après refroidissement, la solution de deux fois son volume d'eau. L'oxycarbostyrile se sépare en aiguilles incolores.

Ce corps fond à 320° et se sublime sans altération. Il est à peu près insoluble dans tous les dissolvants neutres, soluble dans les acides concentrés (HCl et SO⁴H²), précipitable par l'eau. Il est soluble dans les carbonates alcalins, mais non dans les acétates. Son *sel d'argent* C⁹H⁶AzO²Ag n'est pas explosif; il se dépose en aiguilles lorsqu'on ajoute de l'azotate d'argent à la solution obtenue en faisant bouillir l'oxycarbostyrile avec de l'eau et du carbonate barytique.

Les caractères de cet oxycarbostyrile le distinguent nettement de l'acide orthoamidophénylpropiolique, avec lequel il est isomérique. Traité par PCl⁵, il fournit la dichloroquinoléine ci-dessus; il offre donc une constitution correspondante. Il est aussi différent de l'oxycarbostyrile décrit par MM. Ostermaier et Friedländer, et qui fond à 190°,5.

L'équation suivante rend compte de la transformation de l'acide amidopropiolique en oxycarbostyrile :

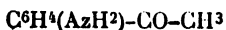


Si l'on chauffe un instant l'acide amidopropiolique avec SO⁴H² à 200–220°, l'eau sépare de la solution l'acide sulfonique de l'oxycarbostyrile C⁹H⁷AzO³S, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, indécomposable à 280°. Ses sels de baryum et d'argent sont solubles.

Orthoamidacétophénone. — Elle prend naissance, comme on l'a vu, lorsqu'on distille l'acide amidophénylpropiolique avec la vapeur d'eau (l'acide nitropropiolique fournit ainsi le nitrophénylacétylène). Pour la débarrasser d'un peu d'amidophénylacétylène qui l'accompagne, on agite sa solution alcoolique avec du chlorure cuivreux ammoniacal, on chasse l'alcool de la solution filtrée et on agite le résidu avec de l'éther.

On obtient plus abondamment l'amidacétophénone en partant de l'orthoamidophénylacétylène et en suivant la réaction indiquée par MM. Friedel et Balsohn (t. 35, p. 54), pour convertir le phénylacétylène en méthylbenzoyle (acétophénone). On dissout l'amidophénylacétylène dans l'acide sulfurique étendu du tiers de son volume d'eau. Après quelque temps, on ajoute de l'eau et un excès de soude, puis on distille dans un courant de vapeur.

L'orthoamidacétophénone ou méthylamidobenzoyle



est une huile épaisse, jaunâtre, à caractère basique, inaltérable à l'air et distillant entre 242 et 252°. Son odeur est piquante, douceâtre si elle est diluée; elle est très persistante. Son sulfate et son chlorhydrate, solubles dans l'alcool, cristallisent dans l'eau en prismes. Le chlorhydrate fond à 168° en se décomposant. Il colore en orangé vif un copeau de pin humecté d'acide chlorhydrique. Son chloroplatinate $(\text{C}^6\text{H}^4\text{AzO}.\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ est peu soluble et décomposable par l'eau bouillante.

Acétylorthoamidacétophénone. — On l'obtient par l'action de l'anhydride acétique froid. L'eau la sépare sous la forme d'une huile qui se prend peu à peu en aiguilles. Elle cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles incolores ou en longs prismes à 4 pans, fusibles à 76°, solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau froide.

ED. W.

Constitution du carbostyrile et de l'hydrocarbostyrile ;

par MM. P. FRIEDLÄNDER et A. WEINBERG (1).

Si l'on chauffe vers 80-90° l'éther amidocinnamique avec une solution concentrée de chlorure de zinc, puis qu'on distille après addition d'un alcali, on obtient une huile identique avec l'*éthylcarbostyrile* dérivé, soit du carbostyrile, soit de la chloroquinoléine. Ce produit renferme donc un groupe éthoxyle et doit être envisagé comme l'*éthoxyquinoléine*, ce qui démontre en même temps que le carbostyrile lui-même est bien une oxyquinoléine (t. 38, p. 441).

On obtient d'une manière analogue un dérivé éthylé de l'hydrocarbostyrile, mais qui est différent de celui qu'on obtient en traitant l'hydrocarbostyrile par l'iodure d'éthyle en présence de potasse, vers 100°.

Le dérivé éthylé obtenu par ce dernier procédé est une huile épaisse, difficilement volatile avec la vapeur d'eau, inattaquable par HCl à 150°. Il est soluble dans les acides minéraux et précipitable par l'eau. Il donne avec HgCl_2 un sel double cristallisé en aiguilles blanches. Il se produit aussi lorsqu'on traite l'acide éthylamidocinnamique par l'amalgame de sodium, et qu'on ajoute un acide à la solution renfermant alors l'acide éthylamidohydro-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2103.

cinnamique ; cet acide se transforme spontanément en éthylhydrocarbostyrile.

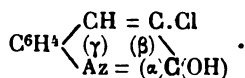
Dans ce dérivé éthylé, l'éthyle est lié à l'azote du groupe quinoléique, tandis que dans l'éthylcarbostyrile il est contenu comme éthoxyle et lié à un atome de carbone.

Ces conclusions sont analogues à celles auxquelles sont arrivés MM. Baeyer et Economides pour les dérivés étherés de l'isatine (t. 39, p. 301).

ED. W.

Sur quelques dérivés de la quinoléine ;
par MM. P. FRIEDLÄNDER et A. WEINBERG (1).

6-Chlorcarbostyrile C^9H^6AzOCl (α , 6-oxychloroquinoléine). — Cette combinaison s'obtient lorsqu'on chauffe à 120° en tubes scellés un mélange de dichloroquinoléine et d'acide chlorhydrique étendu. Elle est isomérique avec le chlorcarbostyrile préparé par Baeyer et Blöem (Voir plus haut p. 341) en partant de l'acide *orthoamidophénylpropiolique*. Elle fond à $241-242^\circ$; le perchlorure de phosphore la transforme en dichloroquinoléine fusible à 104° ; dans les mêmes conditions le *chlorcarbostyrile* de Baeyer fournit une dichloroquinoléine fusible à 67° . Les auteurs admettent pour le composé décrit par eux la constitution suivante :



6-OXYCARBOSTYRILE (α , 6-dioxyquinoléine). — Soumis à la fusion potassique entre 180 et 200° , le *6-chlorcarbostyrile* est transformé en α , 6-dioxyquinoléine $C^9H^7AzO_2$; ce dernier composé possède des propriétés basiques faibles. Soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, il cristallise en fines aiguilles incolores. Il forme avec les métaux tels que le baryum et l'argent des combinaisons qui sont de véritables sels. Il fond au-dessus de 300° et se sublime sans décomposition lorsqu'on le chauffe avec précaution. Le perchlorure de phosphore le transforme en α , 6-dichloroquinoléine, fusible à 104° .

γ -BROMOCARBOSTYRILE (α , γ -bromoxyquinoléine). — En chauffant l'éthylbromcarbostyrile avec l'acide chlorhydrique, les auteurs ont obtenu le γ -bromcarbostyrile, dans lequel l'atome de brome occupe la position γ voisine de l'azote. D'après cela, la substitu-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2679.

tion s'est faite dans le noyau pyridique de la quinoléine. Ce *bromocarbostyrile* est identique avec celui qu'ont obtenu Baeyer et Bloem en partant de l'acide orthoamidophénylpropiolique. Fondu avec la potasse à 200°, il est converti en α, γ -*dioxyquinoléine*. En même temps, il se forme une petite quantité d'indol.

γ -OXYCARBOSTYRILE (α, γ -*dioxyquinoléine*): poudre blanche, cristallisant en belles aiguilles du sein de l'acide chlorhydrique bouillant.

Le γ -*oxycarbostyrile* se rapproche beaucoup par ses propriétés du ϵ -oxycarbostyrile qui a été décrit plus haut. Son sel d'argent, $C^9H^6AgAzO^2$, est plus stable à la lumière et résiste mieux à l'action de la chaleur que le composé argentique ϵ . La solution aqueuse du sel d'ammonium du ϵ -oxycarbostyrile ne se colore pas à l'air; la solution du sel correspondant γ se colore en bleu. Dans ces conditions, il se forme une matière colorante que l'on peut isoler en abandonnant à elle-même une solution du γ -oxycarbostyrile dans l'ammoniaque alcoolique. L'acide sulfurique concentré dissout cette matière colorante, et la solution est d'un bleu-violet foncé, qui ne tarde pas à virer au brun sale. La solution chloroformique présente un spectre d'absorption très semblable à celui du bleu d'indigo.

Le γ -OXYCARBOSTYRILE (α, γ -*dioxyquinoléine*), est identique avec la dioxyquinoléine que Baeyer et Bloem ont préparée avec l'acide ortho-amidophénylpropiolique. Il fond sans décomposition à 280-282°. Chauffé avec la potasse alcoolique, il fournit le γ -*éthylchlorocarbostyrile* $C^9H^5ClAzOC^2H^5$. Cet éther cristallise du sein de l'alcool en grandes aiguilles flexibles, fusibles à 43°; il bout à 270° sans décomposition.

L'éther correspondant du ϵ -chlorocarbostyrile est liquide à la température ordinaire, et bout à 269°. Chauffé à 110° avec l'acide chlorhydrique étendu, le γ -*éthylchlorocarbostyrile* régénère le γ -chlorocarbostyrile fusible à 246°.

La fusion potassique du γ -*bromocarbostyrile* donne en outre naissance à un composé isomérique avec les dioxyquinoléines α , ϵ et α, γ . Cette isomérisation tient à ce que l'*oxhydryle*, introduit par la fusion potassique dans le carbostyrile, se fixe sur le noyau benzénique (1). Les auteurs donnent à ce composé le nom d' α -oxy-

(1) Ce fait intéressant est analogue à celui que Skraup a découvert en effectuant la synthèse des toluquinoléines isomériques avec les lépidines. Selon cet auteur, les toluquinoléines renferment un groupe méthyle dans le noyau benzénique, les lépidines, au contraire, dans le noyau pyridique de la quinoléine.

quinophénol ou *benzoxycarbostyrile*. Il diffère entièrement par ses propriétés, par son allure générale, des dioxiquinoléines qui viennent d'être décrites. Il cristallise en aiguilles blanches groupées autour d'un centre, fusibles à 189°. Le perchlorure de phosphore le transforme en *monochloroquinophénol*,



fondant à 180°, cristallisant dans l'alcool étendu en belles paillettes brillantes.

W. OE.

Contribution à l'étude des acides hydrocinnamique et cinnamique, par M. S. GABRIEL (1).

Acide paramétadiamido-hydrocinnamique. — Tandis que l'acide orthonitroparamido-hydrocinnamique donne, par la réduction, du paramidohydrocarbostyrile (t. 33, p. 314), l'acide métanitroparamidohydrocinnamique, fusible à 145°, fournit un acide diamidé. La réduction faite au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique fournit des cristaux violacés ou verdâtres d'un chlorhydrate très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'acide chlorhydrique concentré; la soude en sépare un acide diamidé de la formule $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}$, fusible à 142-144°, très soluble dans l'acide acétique, assez soluble dans l'alcool chaud, peu soluble dans l'éther, insoluble dans CS^2 , la benzine, le chloroforme; sa constitution est : $\text{C}^6\text{H}^3(\text{C}^2\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H})_{(1)}(\text{AzH}^2)_{(3)}(\text{AzH}^2)_{(1)}$, (t. 38, p. 435).

Acide bromamido-hydrocinnamique. — Une solution chaude d'acide paracétamido-hydrocinnamique, traitée par l'eau de brome, laisse déposer de longues aiguilles incolores, fusibles à 159,5-160°, très solubles dans l'éther, l'alcool chaud, l'acide acétique et la benzine, peu solubles dans le chloroforme, insolubles dans le sulfure de carbone. Ce corps répond à la formule de l'acide *bromacétamido-hydrocinnamique*, et l'acide chlorhydrique, concentré, à l'ébullition, le transforme en chlorhydrate de l'acide *bromamido-hydrocinnamique*, $\text{C}^6\text{H}^3.\text{C}^2\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H}.\text{AzH}^2\text{Br}$. Cet acide, séparé de son chlorhydrate par l'ammoniaque, cristallise en longues aiguilles, fusibles à 104-105°, solubles dans tous les dissolvants, les acides et les alcalis.

Le brome a pu se fixer sur l'acide paracétamidé dans la position ortho ou dans la position méta. Pour trancher la question,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2291.

L'auteur a éliminé le groupe amidogène dans l'acide bromamido-hydrocinnamique et a préparé directement, pour être comparés à l'acide obtenu les acides ortho et metabromhydrocinnamiques.

1 gramme de chlorhydrate de l'acide bromamido-hydrocinnamique dissous dans 5 grammes d'eau et 10 grammes d'alcool et additionné d'une solution de nitrite de sodium, fournit des prismes, incolores après cristallisation dans l'acide acétique, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, fusibles à 74,5-75° et présentant la formule de l'acide *bromhydrocinnamique*, $\text{Br} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{C}^2\text{H}^4 \cdot \text{CO}^2\text{H}$. En même temps, on obtient de l'acide *diazoamido-bromhydrocinnamique*, $(\text{Br} \cdot \text{C}^6\text{H}^3 \cdot \text{C}^2\text{H}^4 \cdot \text{CO}^2\text{H})^2\text{Az}^3\text{H}$.

Transformation de l'acide orthonitrocinnamique en acide orthobromocinnamique et orthobromhydrocinnamique. — Une solution chaude d'acide orthonitrocinnamique, versée dans une solution chaude de sulfate ferreux, saturée d'ammoniaque, se transforme en acide orthoamidé, qui, traité à l'ébullition par l'acide chlorhydrique, fournit un chlorhydrate qu'on transforme en acide *orthodiazocinnamique* par le nitrite de sodium. Lorsqu'on fait agir au bain-marie, sur cet acide diazoïque, 10 fois son poids d'acide bromhydrique de densité 1,9, on obtient une masse épaisse de cristaux qui, après purification, se présentent à l'état d'aiguilles ou de lamelles incolores, fusibles à 211-213°, solubles dans l'alcool, l'acide acétique, l'éther, peu solubles dans CS_2 , le chloroforme et la benzine, répondant à la formule de l'acide *orthobromocinnamique*, $\text{C}^6\text{H}^4(\text{C}^2\text{H}^2\text{CO}^2\text{H})_{(1)}\text{Br}_{(2)} = \text{C}^9\text{H}^7\text{BrO}^2$. Cet acide, traité par IH avec du phosphore rouge, fournit de l'acide *orthobromhydrocinnamique* $\text{C}^6\text{H}^4(\text{C}^2\text{H}^4\text{CO}^2\text{H})_{(1)}\text{Br}_{(2)}$ qui fond à 97-99°, et qui est très soluble dans l'éther, l'alcool, l'acide acétique, la benzine et le chloroforme, peu soluble dans le sulfure de carbone.

L'acide bromhydrocinnamique fusible à 75°, obtenu en partant de l'acide bromoparamido-hydrocinnamique, doit donc être une combinaison méta: c'est ce que prouvent directement les expériences suivantes :

Transformation de l'acide métanitrocinnamique en acide métabromocinnamique et métabromhydrocinnamique. — L'acide métanitrocinnamique est transformé par le même procédé que l'acide ortho en acide amidé et celui-ci en acide diazoïque. Cet acide, dont le nitrate se décompose par l'eau bouillante en donnant de l'acide métacoumarique, fournit avec l'acide bromhydrique de

L'acide *métabromocinnamique*, fusible à 178-179°, soluble dans l'éther, le sulfure de carbone chaud, l'alcool, l'acide acétique, la benzine chaude et le chloroforme. Comme produit accessoire, on obtient un corps répondant à peu près à la formule $C^9H^7Br^3O^2$.

L'acide *métabromhydrocinnamique* cristallise en prismes fusibles à 75°, identiques avec le corps décrit plus haut. La formule de constitution de l'acide bromoparamido-hydrocinnamique est donc $C^6H^3.(C^2H^1.CO^2H)_{(1)}.Br_{(3)}.AzH_{(4)}$.

Comme complément de son travail, l'auteur a étudié l'acide *parabromocinnamique*.

Transformation de l'acide paranitrocinnamique en acide parabromocinnamique. L'acide paranitrocinnamique est transformé en acide amidé au moyen du sulfate ferreux ammoniacal, et l'acide amidé en acide paradiazocinnamique au moyen du nitrite de sodium. Ce dernier, traité au bain-marie par l'acide bromhydrique, donne un précipité qui se colore peu à peu en violet, qu'on dissout dans une lessive de soude et qu'on décolore par le noir animal. On obtient ainsi des aiguilles jaunâtres, fusibles à 251-253°, de la formule $C^6H^1.(C^2H^2.CO^2H)_{(1)}.Br_{(4)}$.

L'acide diazoïque est transformé par l'eau en acide *paracoumarique*, fusible à 198-200°, qui, avec de l'amalgame de sodium, donne de l'acide para-hydrocoumarique, fusible à 125°.

A. FB.

**Synthèse de l'acide cuminique ; par MM. R. MEYER
et Er. MULLER (1).**

Les auteurs, qui avaient déjà obtenu synthétiquement l'acide cuminique, et son isomère, l'acide parapropylbenzoïque (t. 38, p. 313 et 314), ont repris l'opération sur des quantités de matière plus considérables, et sont arrivés à préparer de l'acide cuminique ayant son point de fusion normal, 116°. Ils sont partis cette fois du cumène synthétique, obtenu au moyen du bromure d'isopropyle, ce que les auteurs appellent la méthode de Gustavson, et qui n'est autre chose que la méthode de MM. Friedel et Crafts.

Le bromure d'isopropyle se prépare en faisant tomber goutte à goutte un excès de brome dans de l'iodure d'isopropyle (bouillant à 88-89°), obtenu en traitant la glycérine par l'iode et le phosphore. Ce bromure d'isopropyle, mélangé de benzine, est versé goutte à goutte sur du bromure d'aluminium récemment préparé. La réaction violente qui se produit donne naissance, à côté

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1903.

d'une petite quantité de dipropylbenzine et de produits accessoires, à du cumène qu'on purifie par transformation en cumène-sulfonate de baryum ($C^9H^{11}SO_3$) $^2Ba + H^2O$.

Ce cumène synthétique est transformé en bromocumène, qui est soigneusement purifié et traité comme dans les opérations précédentes. On obtient alors de l'acide cuminique fusible à 116-117°.

Les auteurs assignent aux deux acides isomériques les formules de constitution suivantes :

Acide parapropylbenzoïque (1.4), fusible à 140° :



Acide cuminique (1.4), fusible à 116-117° : $C^6H^4 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{CH} \begin{cases} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{cases} \end{cases}$.

Ils ont essayé d'obtenir l'acide propylbenzoïque en faisant agir l'amalgame de sodium sur un mélange de parabromopropylbenzine et d'éther chloroxycarbonique ; on n'a ainsi qu'une très faible quantité d'acide propylbenzoïque ; le produit principal de la réaction est une combinaison de la formule $(C^6H^4.C^3H^7)^2Hg$, qu'on obtient également par l'action de l'amalgame de sodium sur la parabromopropylbenzine, et qui cristallise en belles aiguilles fusibles à 109°.

Au cours de leurs recherches, les auteurs ont remarqué que le chlore, qui transforme l'iodure d'isopropyle en chlorure, est sans action sensible sur le bromure d'isopropyle. A. FB.

Sur l'acide diamidocuminique ; par M. E. LIPPMANN (1).

L'auteur a préparé l'acide diamidocuminique à l'aide du dérivé dinitré déjà décrit (t. 33, p. 275). On réduit de préférence par l'étain et l'acide chlorhydrique ; après avoir précipité l'excès d'étain par l'hydrogène sulfuré, on acidule par l'acide acétique et on agite avec de l'éther. On obtient ainsi l'acide diamidocuminique, $C^6H^2(AzH^2)^2 \begin{cases} C^3H^7 \\ \text{COOH} \end{cases}$, qui cristallise en lamelles jaunâtres, fusibles à 192°, mais se dépose souvent sous forme d'une poudre brune. Il est soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, les alcalis, les acides et cristallise dans l'eau avec une molécule d'eau. Il fonctionne à la fois comme base et comme acide.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2144.

Le sel d'argent, $C^6H^2(AzH^2)^2 < \begin{smallmatrix} C^3H^7 \\ COOAg \end{smallmatrix} + H^2O$, se prépare en précipitant le sel ammoniacal par le nitrate d'argent; il est décomposé par l'eau et la lumière.

Le chlorhydrate, $C^6H^2(AzH^2)^2 < \begin{smallmatrix} C^3H^7 \\ COOH \end{smallmatrix} + H^2O + HCl$, cristallise sous la forme de grands prismes brunâtres, solubles dans l'eau, insolubles dans l'acide chlorhydrique. H. G.

**Sur quelques dérivés de l'acide cinnamique;
par M. E. ERLÉNMEYER (1).**

Au cours de ses recherches sur quelques dérivés de l'acide cinnamique dont la constitution n'était pas encore nettement établie, l'auteur a fait les observations suivantes :

L'acide phényldichloropropionique, obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide phénylchlorolactique de Glaser, est identique avec l'acide résultant de l'action du chlore sur l'acide cinnamique.

L'acide dihalogéné, produit de l'action de l'acide bromhydrique sur l'acide phénylchlorolactique, est différent de celui qu'on obtient au moyen de l'acide chlorhydrique et de l'acide phénylbromolactique, bien que tous deux présentent la même forme cristalline. La décomposition par l'eau bouillante fournit avec le premier du chlorostyrol et avec le second du bromostyrol.

L'acide phénylbromolactique, obtenu en traitant l'acide cinnamique par l'acide hypobromeux, est identique avec l'acide produit en traitant l'acide phényldibromopropionique par l'eau bouillante.

Les acides cinnamiques halogénés qui fondent à la température la plus élevée contiennent l'halogène dans la position α ; ceux qui fondent le plus bas ont l'halogène dans la position β . A. FB.

Synthèse de l'indol par le cuminol; par M. Osc. WIDMAN (2).

M. Baeyer a fait voir, en étudiant les dérivés nitrocinnamiques, que l'oxygène du groupe AzO^2 peut entrer en réaction avec une chaîne latérale *ortho*. L'auteur a voulu s'assurer si des chaînes latérales non saturées autres que les restes acryliques $CH=CH.CO^2H$ ou propiolique $C\equiv C.CO^2H$ se comporteront comme

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2159.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2547.

ceux-ci, et il a choisi comme point de départ le nitrocuminol $C^6H^3(COH)_{(1)}(AzO^2)_{(3)}(C^3H^7)_{(4)}$. Il a cherché à convertir ce corps en un dérivé non saturé, l'acide nitropropényle-benzoïque $C^6H^3(CO^2H)(AzO^2)C^3H^5$, par oxydation et déshydratation du groupe $-CH<\begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix}$ donnant successivement $-C(OH)<\begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix}$ et $-C<\begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix}$. Un semblable dérivé doit facilement conduire à la série indigotique. L'expérience a confirmé ces prévisions.

Acide nitrocuminique. — L'auteur l'obtient en oxydant le nitrocuminol (t. 37, p. 562) par l'acide chromique en solution acétique. Il présente les caractères de celui qu'on obtient par nitration de l'acide cuminique. Il fond à 157-158°.

Acide nitroxypropylbenzoïque $C^{10}H^{11}AzO^5$. — L'auteur a employé le procédé qui a servi à M. R. Meyer pour la préparation de l'acide oxypropylbenzoïque, c'est-à-dire l'oxydation par le permanganate en solution alcaline (t. 31, p. 456). L'acide oxydé, précipité par HCl, dont il faut éviter un trop grand excès, est un peu soluble dans l'eau, et il faut l'enlever par l'éther. Il vaut du reste mieux, pour le rendement, oxyder par ce procédé le nitrocuminol directement, sans passer par l'acide nitrocuminique.

L'acide nitroxypropylbenzoïque cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles transparentes, incolores, fusibles à 190-191°; il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution alcaline est jaune. Il brunit à la lumière.

Le sel d'ammonium, très soluble dans l'eau bouillante, cristallise en aiguilles rayonnées blanches.

Le sel d'argent cristallise à chaud en aiguilles; à froid, en prismes ou en tables rhombiques.

L'éther $C^6H^3.(C^3H^7O).AzO^2.CO^2C^3H^5$ cristallise dans la ligroïne bouillante en tables rhombiques, incolores et brillantes, fusibles à 96°, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine. La potasse saponifie cet éther sans décomposer l'acide.

Acide azoxypropylbenzoïque $\left[C^6H^3 \begin{smallmatrix} \swarrow COO \\ Az = \\ \searrow C(OH)(CH^3)^2 \end{smallmatrix} \right]^3$. — On

obtient le sel de sodium, avec $10H^2O$, en traitant l'acide nitré par l'amalgame de sodium. La solution rouge foncé, chauffée et filtrée, abandonne le sel, par la concentration au bain-marie, en tables rectangulaires minces, rouges et brillantes. Il s'effleurit facilement et devient jaune clair. Il perd toute son eau à 110°. L'acide libre,

obtenu en traitant le sel de sodium par HCl, est en cristaux d'un jaune d'or, presque insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, etc. L'acide chlorhydrique bouillant ne le décompose pas.

Acide nitropropényle-benzoïque $C^6H^3(CO^2H)(AzO^3).C \begin{smallmatrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{smallmatrix}$

— Il se produit lorsqu'on fait bouillir l'acide nitroxypropylbenzoïque avec l'acide chlorhydrique de 1,10 de densité, ou lorsqu'on le dissout dans SO^4H^2 concentré. Il est insoluble dans l'eau et cristallise dans l'alcool en courtes aiguilles incolores, fusibles à 154-155°. Il est soluble dans SO^4H^2 concentré, qui ne l'attaque pas à chaud. Il fixe directement le chlore et le brome. Le sel d'ammonium cristallise en fines aiguilles. Le sel d'argent se dépose par le refroidissement en aiguilles incolores. Les éthers éthylique et méthylique sont oléagineux.

Distillé avec sept parties de chaux, il fournit de l'indol, qui a été nettement caractérisé :



ED. W.

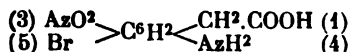
Recherches sur l'acide phénylacétique; par M. S. GABRIEL (1).

L'auteur a montré que l'action de l'acide azoteux n'est pas la même sur l'acide paramido-méta-nitrophénylacétique et sur l'acide amidobromé correspondant; le premier donne un dérivé nitrosodiazoïque; le second, seulement un dérivé diazoïque (t. 38, p. 319). Il a étudié depuis l'action des éthers azoteux sur les acides paramidophénylacétiques, à la fois bromés et nitrés dans la position *méta*.

On obtient l'acide paramido-métanitro-métabromophénylacétique en introduisant peu à peu dans cinq parties d'acide azotique fumant et froid une partie de cyanure de bromacétamidobenzyle, étendant ensuite de huit à dix volumes d'eau froide et faisant cristalliser le précipité dans l'eau bouillante. Le cyanure bromonitré se dépose en fines aiguilles jaune pâle, fusibles à 190-191°, très peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'alcool et l'acide acétique, à peine dans l'éther et le sulfure de carbone. Pour transformer ce cyanure en acide, on le fait bouillir avec HCl concentré, qui commence par le dissoudre et laisse déposer peu à peu des aiguilles orangées dont la quantité augmente

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1992 à 2003.

lorsqu'on étend d'eau après quarante minutes d'ébullition. On fait recristalliser ces cristaux dans l'eau bouillante ou dans l'alcool faible, et l'on obtient de belles aiguilles brillantes, d'un jaune d'or, fusibles à 191-192°, solubles dans l'alcool bouillant, l'éther, l'acide acétique, peu solubles dans la benzine et dans le chloroforme. C'est l'acide



Pour justifier la position *méta* du groupe substitué AzO^2 , qui aurait pu prendre une des positions *ortho*, l'auteur a transformé cet acide amidonitré en dérivé diamidé. Si le nouveau groupe AzH^2 est dans la position *ortho*, il doit donner naissance à un anhydride intime $\begin{array}{c} - \text{CH}^2\text{CO} \\ - \text{AzH} - \end{array} >$, le bromamidoxindol. La réduction, au contraire, doit conduire à l'acide diamidé, si c'est la position *méta* qu'est venu occuper le groupe AzO^2 . C'est, en effet, ce dernier produit qu'on obtient.

L'acide *paramétadiamido-métabromophénylacétique*, correspondant à l'acide amidonitré ci-dessus, et obtenu en réduisant celui-ci par l'étain et HCl , cristallise dans l'eau bouillante, après avoir été isolé, en aiguilles incolores ou brunâtres. Il se colore vers 190° et fond à 195-200° en se décomposant.

L'introduction du groupe AzO^2 dans l'acide amidophénylacétique metabromé a donc lieu comme dans l'acide non bromé. L'acide métanitro-paramidophénylacétique obtenu dans ce cas (t. 38, p. 320) fournit par réduction l'acide *paramétadiamidophénylacétique* $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^2\text{CO}^2\text{H})_{(1)}(\text{AzH}^2)_{(3)}(\text{AzH}^2)_{(4)}$. Celui-ci cristallise dans l'eau bouillante, additionnée de quelques gouttes d'acide acétique, en cristaux durs et compacts, brunâtres et brillants, renfermant une molécule H^2O qu'ils perdent à 100°. Il est soluble dans les acides et dans les alcalis. Il est peu soluble même dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme.

L'acide paramidophénylacétique orthonitré fournit par réduction l'amidoxindol (t. 38, p. 580).

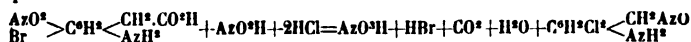
L'acide amidobromonitrophénylacétique précédent, fusible à 191-192°, étant dissous dans un mélange d'alcool et d'éther et traité par quatre parties de nitrite d'amyle, puis par douze parties HCl concentré, se colore en brun, et on obtient en refroidissant des paillettes dorées; il y a en même temps un fort dégagement

de CO^2 . Ce nouveau composé est soluble dans l'eau, explosif et décomposable par l'alcool bouillant avec dégagement d'azote.

C'est donc un composé diazoïque; le dégagement de CO^2 dans sa préparation laissant prévoir en même temps la production d'un dérivé nitrosé, soit $(\text{AzOCH}^3)\text{C}^6\text{H}^3.\text{Br}.\text{AzO}^2.\text{Az}^2\text{Cl}$; mais l'analyse ne justifie pas cette formule. L'azote dégagé par l'alcool bouillant est en outre les $\frac{2}{3}$ de l'azote total, tandis que la formule ci-dessus doit n'en donner que la moitié. Le corps ne renferme donc qu'un atome d'azote, indépendamment du groupe Az^2 . Il présente au reste une composition variable.

L'action de l'alcool bouillant sur ce composé laisse une huile brune, cristallisable en partie, incomplètement soluble dans les alcalis. Le produit, additionné de soude étendue, fournit à la distillation avec la vapeur d'eau une huile cristallisable, insoluble dans les alcalis; cette portion cristallise dans l'alcool faible en larges aiguilles fusibles à $65-65^{\circ},5$. Le résidu alcalin soluble, saturé par HCl , donne à son tour à la distillation avec l'eau des aiguilles feutrées fusibles à $108-109^{\circ}$, sublimables et solubles dans la soude. Ces aiguilles ont pour composition $\text{C}^7\text{H}^5\text{AzX}^2\text{O}$ (X^2 égale chlore ou brome, ou les deux en proportions variables; le composé bichloré domine); c'est une *nitroso-méthylbenzine dichlorée* (ou dibromée, ou chlorobromée) $\text{C}^6\text{H}^3\text{X}^2.\text{CH}^3(\text{AzO})$. Quant aux aiguilles insolubles dans la soude et fusibles à 65° , elles représentent un mélange d'aldéhydes benzoïques dihalogénées $\text{C}^7\text{H}^4\text{X}^2\text{O}$.

La formation de nitrosométhylbenzine dichlorée s'explique par l'équation :



L'acide bromhydrique résultant de cette réaction agit à son tour sur une autre molécule d'acide pour donner le dérivé dibromé.

ED. W.

Sur l'acide phénylanilidacétique, sur son amide et sur son nitrile;
par MM. F. TIEMANN et C. PIEST (1).

On obtient le *nitrile phénylanilidacétique* en chauffant à 100° en vase clos molécules égales de cyanhydrine de la benzaldéhyde et d'aniline, en dissolution dans l'alcool :



On précipite par l'eau et on fait cristalliser le produit dans l'al-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2028.

cool faible, d'où il se dépose par le refroidissement en fines aiguilles blanches; l'alcool fort l'abandonne en prismes. Ce nitrile est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'alcool bouillant, la benzine, l'éther. Il fond à 85°. Ce dérivé a déjà été obtenu par M. O. Cech (t. 31, p. 30) en traitant par l'acide cyanhydrique la benzoylanilide ou la benzylidénanilide.

Ce nitrile est difficile à saponifier. L'acide chlorhydrique, sans action à froid, le dédouble à chaud en CyH, aniline et aldéhyde benzoïque; la potasse alcoolique le convertit en acide formo-benzoylique. Mais l'acide sulfurique concentré le convertit en *amide* $C^6H^5.CH(AzH.C^6H^5).COAzH^2$. Après deux jours d'action, on précipite par l'eau et on fait cristalliser dans l'eau bouillante. Cette amide se dépose en lamelles soyeuses, peu solubles dans l'eau froide. Elle est soluble dans les acides et précipitable par l'ammoniaque.

L'acide *phénylanilidacétique* $C^6H^5.CH(AzH.C^6H^5).CO^2H$ s'obtient en faisant bouillir l'amide avec HCl étendu, puis neutralisant par l'ammoniaque. Il est peu soluble dans l'eau, l'éther, la benzine, soluble dans l'alcool. Il se sublime à 173-175° en fines aiguilles. Sa solution ammoniacale donne avec le nitrate d'argent un précipité noirissant à l'air; avec les sels de cuivre, un précipité vert; avec les sels de zinc, un précipité cristallin; avec les sels de plomb, un précipité amorphe, soluble à chaud.

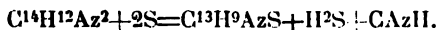
Chauffé brusquement, cet acide se décompose moins nettement que l'acide phénylamidacétique: parmi les produits se rencontre une petite quantité de benzylaniline $C^6H^5.C^7H^7.HAz$.

Nitrile phényle- α -dibromanilidacétique



On l'obtient par l'addition de brome à la solution alcoolique du nitrile précédent. Il cristallise dans l'alcool, additionné de benzine, en rhomboédres fusibles à 92°. Il n'est pas saponifié par l'acide sulfurique concentré, mais celui-ci le décompose profondément, en produisant notamment la dibromaniline *ortho-pa*ra.

Action du soufre fondu sur le nitrile phénylanilidacétique. — Le soufre en fusion agit sur ce nitrile en produisant le sulfure $C^6H^4<\overset{Az}{S}>C.C^6H^5$ que M. Hofmann a obtenu en fondant la benzanilide avec du soufre (t. 31, p. 599). Sa formation a lieu d'après l'équation



Sur les nitriles anilido-et toluidopropioniques, les amides et les acides correspondants; par MM. F. TIEMANN et R. STEPHAN (1).

α -Anilidopropionitrile $\text{CH}^3.\text{CH}(\text{AzHC}^6\text{H}^5).\text{CAz}$. — On chauffe peu à peu jusque vers 100° , en tubes scellés, de l'aldéhyde ordinaire avec de l'acide cyanhydrique à 50 %. A la solution aqueuse de cyanhydrine ainsi obtenue, on ajoute une quantité équivalente d'aniline. La réaction commence à froid et se termine à 100° . Le nitrile anilidopropionique se sépare par le refroidissement en cristaux jaunes, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, la benzine. La benzine et l'alcool faible l'abandonnent en lamelles fusibles à 92° . Il se dissout dans HCl concentré et froid; l'addition d'eau le précipite; si l'on chauffe la solution chlorhydrique, le nitrile se décompose avec dégagement de CAzH et formation d'aniline.

Le nitrile se dissout dans SO^4H^2 concentré et se transforme peu à peu à froid en anilidopropionamide $\text{CH}^3.\text{CH}(\text{AzHC}^6\text{H}^5).\text{COAzH}^2$; on étend d'eau et on précipite l'amide par AzH^3 . Cette amide est soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, etc. Elle cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 140 - 141° . La potasse bouillante la décompose avec séparation de AzH^3 et d'aniline. L'acide chlorhydrique convertit l'amide en acide α -anilidopropionique $\text{CH}^3.\text{CH}(\text{AzHC}^6\text{H}^5).\text{CO}^2\text{H}$, qui est peu soluble dans l'eau froide, et qui cristallise dans l'eau bouillante en lamelles fusibles à 162° . Il est soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme. Son chlorhydrate, qui est décomposable par l'eau, cristallise dans HCl concentré en petits prismes entrecroisés. La solution du sel ammoniacal précipite les sels de plomb, d'argent, de zinc, de mercure. Les sels de baryum et de calcium sont cristallisables.

α -Paratoluidopropionitrile $\text{CH}^3.\text{CH}(\text{AzHC}^7\text{H}^7).\text{CAz}$. — Obtenu avec la paratoluidine et la cyanhydrine de l'aldéhyde, ce nitrile cristallise dans l'alcool en lamelles incolores, qui fondent à 81 - 82° . Il n'est que peu soluble dans l'eau bouillante, qui le décompose. L'acide chlorhydrique concentré le dissout à froid et le décompose à chaud. L'acide sulfurique concentré le transforme en amide paratoluidopropionique $\text{CH}^3.\text{CH}(\text{AzHC}^7\text{H}^7).\text{COAzH}^2$, qui cristallise dans l'alcool faible en aiguilles aplaties, fusibles

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 15, p. 2034.

à 145°. Cette amide est un peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine.

L'acide α -paratoluidopropionique $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{AzHC}^7\text{H}^7)\text{CO}^3\text{H}$ cristallise dans l'alcool en lamelles qui fondent à 152° et se colorent en jaune à l'air. Il est soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. Il est sublimable. Sa solution est acide. Ses sels avec les acides sont décomposés par l'eau. Sa solution ammoniacale précipite les sels métalliques; le sel de cuivre se précipite en lamelles d'un bleu vert.

α -Orthotoluidopropionitrile. — Obtenu avec l'orthotoluidine. Il ne se prend en masse cristalline que lorsqu'on l'a privé par un acide de l'excès de toluidine. Il fond à 72-73°. L'amide correspondante cristallise en aiguilles microscopiques, fusibles à 125°. L'acide *orthotoluidopropionique* n'a été obtenu que sous la forme d'une masse cristalline blanchâtre. Il est plus altérable que l'acide *para*.

ED. W.

Sur l'acide α -anilido-isobutyrique, son amide et son nitrile ;
par M. F. TIEMANN (1).

Les cyanhydrines des acétones fournissent, comme celles des aldéhydes, des anilidonitriles par l'action de l'aniline.

La cyanhydrine de l'acétone, en solution étherée, s'unit à 100°, en vase clos, à l'aniline (deux molécules d'aniline pour trois molécules d'acétone).

Le nitrile *anilido-isobutyrique* formé reste après l'évaporation de la couche étherée. Il cristallise dans l'alcool en longs prismes brillants, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'éther et dans la benzine. Il fond à 93-94°. L'eau bouillante le décompose. Il est soluble à froid dans HCl concentré.

Le fait que la réaction se passe entre deux molécules d'aniline et environ trois molécules d'acétone, convertie en cyanhydrine, tient à ce que la production de cette dernière est toujours incomplète, et qu'il reste de l'acétone libre.

L'amide α -anilidisobutyrique $(\text{CH}_3)^2\cdot\text{C}(\text{AzHC}^6\text{H}^5)\cdot\text{COAzH}^2$ est soluble dans l'alcool, l'éther, l'eau bouillante, les acides. Elle fond à 137° et cristallise en aiguilles incolores.

L'acide α -anilidisobutyrique $(\text{CH}_3)^2\cdot\text{C}(\text{AzH}\cdot\text{C}^6\text{H}^5)\cdot\text{CO}^3\text{H}$ se forme par l'ébullition prolongée de l'amide avec l'acide chlorhydrique. Il est assez soluble dans l'eau et cristallise dans l'eau bouillante

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2039.

en aiguilles radiées, fusibles à 184-185°. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. On peut le sublimer sans altération.

Son sel ammoniacal donne avec le sulfate de zinc un précipité cristallin; avec le sulfate de cuivre, une coloration vert foncé; avec l'azotate d'argent, un précipité assez soluble dont la solution abandonne peu à peu un miroir métallique. Le précipité plombique est cristallin.

Le chlorhydrate est très instable.

ED. W.

**Sur la constitution de l'esculétine ; par MM. F. TIEMANN
et W. WILL (1).**

La coumarine, l'ombelliférone et l'esculétine possèdent les trois formules $C^9H^6O^2$, $C^9H^6O^3$, $C^9H^6O^4$, qui ne diffèrent, comme on voit, que par un atome d'oxygène. Leurs rapports s'expliquent parfaitement si l'on considère l'ombelliférone et l'esculétine comme des dérivés di- et trihydroxylés de la coumarine. Depuis les travaux de MM. Tiemann et Reimer (t. 33, p. 366), on sait que l'ombelliférone n'est, en effet, qu'une coumarine dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par un groupe OH. L'hypothèse peut-elle être vérifiée quant à l'esculétine ? C'est le but du présent travail.

MM. Liebermann et Knietzsch (t. 36, p. 409) ont montré que l'esculétine forme un dérivé diacétylé et non un dérivé triacétylé (H. Schiff). Ce fait tend à montrer que l'esculétine se comporte comme une dioxycoumarine.

L'ombelliférone se comporte comme la coumarine aussitôt qu'on a neutralisé son groupe phénolique OH; le dérivé méthylé supporte, en effet, l'ébullition en milieu alcalin sans subir la moindre altération, tandis que l'ombelliférone est immédiatement décomposée en acide ombellique très peu stable.

On a d'abord étudié les dérivés méthylés de l'esculétine. On chauffe dans un appareil à reflux 6 parties de ce corps (1 mol.) avec 15 parties d'iodure de méthyle (2 mol.) et 4 parties d'hydrate de potassium (2 mol.) en dissolution dans l'alcool méthylique. On traite le produit de la réaction par l'eau et l'acide chlorhydrique; un corps cristallin se précipite : c'est la monométhylesculétine; le dérivé diméthylé reste en dissolution.

Monométhylesculétine $C^9H^5O^3(OCH^3)$. — Par cristallisation dans l'alcool étendu, on obtient des cristaux fusibles à 184°; ce

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 45, p. 3073.

corps, qui fond à une température inférieure, diffère aussi de l'esculétine en ce que sa solution alcoolique ne fournit pas de coloration avec le perchlorure de fer ; il se comporte comme celle-ci à l'égard des alcalis étendus. Il est un peu soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans la ligroïne et se dissout facilement dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Diméthylesculétine $C^9H^4O^2(OCH^3)^2$. — En précipitant par l'ammoniaque la liqueur filtrée du corps précédent, on obtient un corps qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante ou l'alcool étendu. Aiguilles blanches, brillantes, fusibles à 144° , solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine, presque insolubles dans la ligroïne ; à froid, la diméthylesculétine est insoluble dans les alcalis étendus ; elle se dissout à chaud, mais peut de nouveau être précipitée sans altération.

On sait que les corps aromatiques qui contiennent à la fois un groupe OH et une chaîne carbonée sont complètement oxydés par le permanganate : il se forme des acides oxalique, acétique, etc. . Quand, au contraire, l'hydrogène du groupe OH est remplacé par un groupe CH^3 , la chaîne carbonée latérale est simplement oxydée et transformée en groupe $COOH$; or, les coumarines homologues se comportent comme les phénols, ce qui permet de déduire qu'elles contiennent le même groupement moléculaire que la coumarine proprement dite.

L'acide α -méthylorthocoumarique $C^6H^4(OCH^3)_1(CH=CH.COOH)_2$, au contraire, dont l'éther méthylique se prépare en traitant la coumarine par l'iodure de méthyle et la soude caustique, n'est pas détruit par le permanganate ; l'oxydation est régulière ; il se forme de l'acide méthylsalicylique.

Ces diverses réactions permettent une étude théorique approfondie des coumarines ; les auteurs ont donc préparé les dérivés méthyliques de l'ombelliférone et de l'esculétine et leurs produits d'oxydation par le permanganate.

Diméthylombellate de méthyle



On évapore à sec 10 parties (1 mol.) de méthylombelliférone avec une solution de 4, 5 parties d'hydrate de sodium (2 mol.) ; on reprend le résidu par l'alcool méthylique et on fait digérer avec 16 parties d'iodure de méthyle pendant 3 heures en vase clos à 100° ; on ajoute de l'eau, on chasse l'alcool méthylique, et, après

avoir alcalinisé, on extrait le liquide par l'éther, qui dissout une huile qu'on purifie par distillation. On recueille le liquide incolore qui passe au-dessus de 360° et se solidifie par refroidissement; par cristallisation dans l'alcool étendu, on obtient l'éther méthylique de l'acide diméthylombellique sous la forme de longues aiguilles blanches et brillantes, fusibles à 87°, solubles dans l'alcool; l'éther et la benzine, peu solubles dans la ligroïne et à peu près insolubles dans l'eau.

L'acide diméthylombellique $C^6H^3(CH=CH.COOH)(1)(OCH^3)(2)(OCH^3)(4)$ se prépare en chauffant avec l'hydrate de potassium une solution alcoolique concentrée de l'éther; la saponification est terminée quand l'addition d'eau ne détermine plus aucun trouble. L'acide chlorhydrique précipite un corps cristallin qu'on purifie par cristallisation dans l'eau ou l'alcool étendu; il cristallise sous la forme d'aiguilles brillantes, fusibles à 184°, insolubles dans la ligroïne, assez solubles dans l'eau chaude, et solubles dans les autres dissolvants ordinaires.

Les solutions, neutralisées par l'ammoniaque, sont précipitées par les sels d'argent, de cuivre, de plomb, de zinc et de mercure. L'acide diméthylombellique se dissout sans altération dans l'acide sulfurique concentré. Lorsqu'on traite les solutions étendues de son sel sodique par le permanganate de potassium, l'oxydation a lieu régulièrement; la chaîne carbonée latérale est oxydée et l'on obtient l'acide *diméthyl-β-résorcylique*,



On a en vain recherché dans les produits de la réaction de l'iodure de méthyle sur la méthylombelliférone, l'éther d'un acide diméthylombellique isomère. En traitant la coumarine de la même façon, M. Perkin a pourtant obtenu (1) deux acides méthylorthocoumariques $C^6H^4(OCH^3)^3(1)(CH=CH.COOH)(2)$ différents.

L'existence de deux acides isomériques est inexplicable avec nos formules de constitution actuelles; les auteurs se sont assurés de l'exactitude des indications de M. Perkin. L'acide correspondant dérivé de l'homologue de la coumarine, de la méthylombelliférone, ne semble donc pas jusqu'ici exister sous deux modifications isomériques.

Triméthylesculétate de méthyle $C^6H^2(CH=CH.CO.OCH^3)(OCH^3)^3$. — On le prépare comme le dérivé correspondant de la méthylombel-

(1) *Journ. of the chem. Soc. t. 31, p. 417 et t. 39, p. 409.*

liférone; on évapore à sec 5 parties de diméthylesculétine (1 mol.) avec une solution de 1,94 parties (2 mol.) d'hydrate de sodium; on traite le résidu par 7 parties d'iodure de méthyle (2 mol.); le produit de la réaction est dissous dans l'eau; la solution alcalinisée est extraite par l'éther. Par évaporation du dissolvant, il reste une huile cristallisable, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool étendu; on obtient de beaux prismes d'un éclat vitreux et légèrement jaunâtres, fusibles à 109°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme, insolubles dans l'eau.

L'acide triméthylesculétique, $C^6H^3(CH=CH-COOH)(OCH^3)^3$, se forme en saponifiant l'éther en solution alcoolique par l'hydrate de potassium. Précipité par l'acide chlorhydrique et cristallisé dans l'alcool étendu, l'acide libre se présente sous la forme d'aiguilles fusibles à 168°, solubles dans l'eau chaude et très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine. Les solutions, neutralisées par l'ammoniaque, sont précipitées par les sels de cuivre, d'argent, de plomb et de zinc; l'acide sulfurique le dissout sans altération.

On n'a obtenu jusqu'ici aucun isomère de cet acide.

L'acide triméthylesculétique devra fournir, par oxydation, un acide triméthoxybenzoïque.

Les données acquises jusqu'ici confirment, comme on le voit, l'idée première qui a conduit les auteurs. L'esculétine serait une coumarine dihydroxylée, l'ombelliférone étant le produit intermédiaire; pour que l'ombelliférone et l'esculétine soient placées dans les mêmes conditions que la coumarine, il est d'abord nécessaire de remplacer l'hydrogène de leurs groupes OH par un groupe CH^3 .

H. G.

Sur la dopplérîte d'Aussée; par M. W. DEMEL (1).

La dopplérîte d'Aussée renferme en moyenne 5, 1 % de cendres, dont la composition est la suivante :

Chaux	72,67
Magnésie	2,03
Potasse et soude	0,99
Alumine et oxyde ferrique	12,02
Anhydride sulfurique	4,36
Chlore	1,09
Matières insolubles	6,80
	99,96

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 3, p. 763.

Abstraction faite des cendres, sa composition répond à la formule $C^{12}H^{14}O^6$. Elle se dissout à chaud dans la potasse concentrée, en donnant un liquide d'un brun rouge, d'où les acides précipitent des flocons bruns renfermant 0,73 % de cendres, et ayant pour formule, abstraction faite de ces cendres, $C^{12}H^{12}O^6$. La solution alcaline de dopplérite fournit avec les sels de chaux solubles un précipité amorphe brun, ayant pour composition $C^{24}H^{22}O^{12}Ca$. Par fusion avec la potasse caustique, la dopplérite donne de l'acide protocatéchique.

AD. F.

REVUE DES BREVETS

Brevets allemands.

13787. — *Procédé et appareil pour la préparation de l'acide eupittonique par le goudron de bois.* — CHRISTIAN ZIMMERMANN, à Hanovre, et RICHARD GRÄTZEL à Brunswick, 12 novembre 1880.

Les huiles lourdes de goudron de bois sont traitées par 25 % d'un alcali à 8,12 % en solution; les huiles insolubles sont décantées et la liqueur alcaline est filtrée à chaud et additionnée de 25 % de sel marin. Par le refroidissement, les éthers diméthyliques du pyrogallol et du méthylpyrogallol se séparent à l'état cristallin; on les recueille et on les presse. Le gâteau est dissous dans l'eau; on filtre, le liquide est évaporé; le résidu est séché, pulvérisé et chauffé à 160-220° dans des bassins, au contact de l'air, et sans cesse remué par un agitateur. Au bout de quelques heures, la masse est devenue bleue; on dissout dans l'eau et on filtre à chaud; on précipite l'acide eupittonique par l'acide chlorhydrique, on le transforme en sel de soude qu'on précipite par du sel marin, enfin on le remet en liberté par l'acide chlorhydrique.

14581. — *Procédé de préparation d'une matière colorante bleue.* — W. MAJERT, à Elberfeld, 3 avril 1880.

Le procédé repose sur l'action des sulfocarbonates sur la nitrosodiméthylaniline.

On mélange 15 parties de nitrosodiméthylaniline, 40 parties d'acide chlorhydrique et 300 parties d'eau, et on verse une solution à 10 % de sulfocarbonate jusqu'à ce que la liqueur, passant au rouge, soit redevenue incolore. On ajoute alors 1 partie de

chlorure de zinc et 100 parties de sel marin, puis un oxydant en quantité suffisante pour que le bleu n'augmente plus.

On recueille le bleu qui se précipite. La liqueur reste rose ; on le réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique, et par une oxydation nouvelle, on obtient encore du bleu.

14621. — *Procédé pour la fabrication de couleurs violettes, bleues et vertes au moyen du chlorure trichlorométhylsulfureux et emploi de ce chlorure à l'oxydation des leucobases.* — J. T. ESPENSCHIED, à Friedrichsfeld, 28 décembre 1880.

En chauffant à 110° un mélange de 1 partie de méthylphénylamine, 1-2 parties de chlorure trichlorométhylsulfureux et 5 parties de sel marin, il se forme un beau bleu : de même avec l'éthyl- ou l'amyl-diphénylamine. Avec la benzyldiphénylamine ou la dibenzylaniline, il se forme des verts.

Avec la diphénylamine, il se forme un violet insoluble qu'il faut sulfoconjuguer ; avec la diméthylaniline, on a un violet soluble. Enfin, en chauffant à 110° une partie du chlorure cité, une partie de tétraméthyldiamidotriphénylméthane et 5 parties de sel marin, on a un vert.

14622. — *Procédé de fabrication de couleurs par l'action des halogènes sur les dérivés azotés de la résorcine.* — BINDSCHÆDLER ET BUSCH, à Bâle, 30 décembre 1880.

La résorcine est traitée par l'acide azoteux ; ou son sel monosodique par le nitrite d'amyle.

Le sel de soude de la nitrosorésorcine est séché, mélangé à la résorcine ; on traite le mélange par l'acide sulfurique et on chauffe à 100° ; on précipite par l'eau.

On peut remplacer aussi la nitrosorésorcine par le nitrosophénol ou autres phénols nitrosés.

On prépare alors les dérivés bromés de ces nouveaux produits, en solution alcaline ; puis on transforme ces dérivés en leurs sels de soude.

Le dérivé bromé de l'azorésorcine est une matière colorante bleue fluorescente.

14495. — *Procédé de préparation de l'aluminium en réduisant le sulfure d'aluminium par le fer.* — FR. LAUTEBORN à Langenbrucken, Baden, 14 août 1880.

La cryolithe pulvérisée est décomposée par une longue ébulli-

tion avec l'eau; le fluorure d'aluminium restant calciné avec le sulfure de calcium, donne du sulfure d'aluminium.

On coule le produit fondu dans des creusets remplis de tour-
nere ou copeaux de fer; ou bien on laisse refroidir, on pulvérise,
et on calcine avec du fer. L'aluminium métallique se sépare.

14612. — *Procédés pour transformer les naphthols en amines leur correspondant, primaires, secondaires et tertiaires.* — BADISCHE ANILIN-UND SODAFABRIK à Ludwigshafen, 22 février 1880.

Les naphthols, surtout l'isomère β , sous l'influence de la chaleur et en l'absence d'eau, sont transformés en naphtylamines et dérivés par l'ammoniaque ou les amines.

La β -naphtylamine, par exemple, se prépare ainsi :

Trois autoclaves en fer peuvent communiquer ensemble. Le premier contient de l'ammoniaque concentrée, le second de la chaux vive, le troisième du β -naphtol.

L'ammoniaque dégagée du premier se sèche sur la chaux et vient régir sur le naphtol chauffé à 150° ; après 60 ou 70 heures de chauffe, on arrête et on lave le naphtol à la soude pour enlever le naphtol non attaqué, puis à l'acide chlorhydrique pour dissoudre la naphtylamine; la dinaphtylamine reste insoluble.

On peut opérer plus simplement en chauffant ensemble, à la même température et pendant le même temps, 10 kilogrammes de β -naphtol, 4 kilogrammes de soude caustique et 4 kilogrammes de sel ammoniac.

Le brevet spécifie l'emploi de cette méthode pour préparer les deux naphtylamines, leurs dérivés, méthylés, phénylés, crésylés, xylés, l' α et la β -dinaphtylamine et l' $\alpha\beta$ -dinaphtylamine mixte.

14619. — *Procédé de préparation d'une masse explosible par la cellulose et les chlorates.* — MARC-EUGÈNE SANLAVILLE et SOPHIE ROCHE VEUVE ROBERT, à Paris, 21 décembre 1880.

On trempe de la cellulose dans la solution concentrée et bouillante d'un chlorate; quand la cellulose est bien imprégnée, on sèche la masse.

14657. — *Procédé pour préparer une masse consistante de corne avec les copeaux de corne.* — JULIUS PATHE, à Berlin, 18 décembre 1880.

Les copeaux de corne sont trempés dans un mélange d'une solution saturée à froid d'acide borique et d'une solution saturée

à froid d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique (de densité 1,1); puis on chauffe un moment à 60° au bain-marie. On soumet ensuite la masse à l'action simultanée d'une forte pression et d'une chaleur de 120°, puis on laisse refroidir; on retire alors une masse de corne que l'on peut travailler comme la corne naturelle.

Brevets anglais.

1424. — *Sur la fabrication de l'acétate de soude et d'autres acétates.* — M. W.-G. FORSTER, à Pelham Villa, Streatham Common (Surrey), 31 mars 1881. — Le procédé de fabrication breveté par l'auteur est le suivant : On traite l'acétate de chaux brut par l'acide chlorhydrique gazeux ou en solution, puis par les alcools éthylique, méthylique ou amylique; et on distille de manière à obtenir des éthers acétiques mélangés à des éthers butyriques et autres. Par distillation, on sépare l'éther acétique de ces autres éthers. On le saponifie ensuite en le chauffant avec de la chaux, de la potasse ou de la soude caustiques, suivant que l'on veut obtenir tel ou tel acétate pur. L'alcool régénéré rentre dans la fabrication. Les éthers butyriques et autres peuvent être employés à différents usages.

896. — *Perfectionnements apportés au raffinage du camphre.* — M. W.-H. ATKINSON, Camberwell Road (Surrey), 2 mars 1881. Ce brevet est relatif à la description d'un appareil.

1487. — *Fabrication des matières colorantes.* — M. ED. THOMAS, Star Chemical Works, Brontford (Middlesex), 5 avril 1881.

Cette patente est relative à la fabrication d'une nouvelle induline, que l'inventeur appelle induline 6B, et qu'il obtient en chauffant vers 45° un mélange de 100 parties de diazo-amidobenzine, de 130 parties de chlorhydrate d'aniline et de 300 parties d'aniline. On reprend la masse par l'alcool méthylique, qui laisse insoluble le chlorhydrate de la nouvelle induline.

1584. — *Traitement des minerais et des matières renfermant de l'antimoine.* — MM. J. HARGREAVES et TH. ROBINSON, à Widnes (Lancaster), 12 avril 1881. — Le but de cette invention est de fabriquer facilement et à bon marché de l'antimoine pur avec des minerais ou des substances renfermant ce métal, allié avec du soufre, du plomb, de l'arsenic et mélangé, dans certains cas, à beaucoup de gangue. ,

Le minerai finement divisé est attaqué par de l'acide chlorhydrique de densité 1,06. On décante la solution et on neutralise l'excès d'acide par de la chaux, de la magnésie, ou toute autre matière. La liqueur, de nouveau décantée, est maintenue à une douce chaleur et on précipite l'antimoine par du fer ou du zinc métallique. L'antimoine obtenu est fondu avec un alcali et du charbon.

L'hydrogène sulfuré qui se dégage pendant la première partie de l'opération est fixé sur de l'oxyde de fer ou transformé directement en acide sulfurique par de l'acide sulfureux.

2314. — *Sur la conservation du beurre.* — M. G. MANDER, ALLENDER, St.-Petersburgh Place, Bayswater (Middlesex) 26 mai 1881. — Le procédé, breveté par l'inventeur, consiste à incorporer dans le beurre de l'acide orthophosphorique.

Titres des brevets anglais.

5809. — *Sur le traitement de l'acide chlorhydrique.* — MM. J. HARGREAVES et TH. ROBINSON, à Widnes (Lancaster). — 6 décembre 1882.

5835. — *Utilisation des scories obtenues dans la déphosphoration du fer.* — M. C. SCHEIBLER, à Berlin; représenté par M. C. Pieper, 109-110, Gneisenaustrasse, à Berlin. — 7 décembre 1882.

5854. — *Fabrication des alliages métalliques.* — M. W. KEEP, à New-Quay (Cornwall). — 8 décembre 1882.

5864. — *Fabrication et traitement du caoutchouc et des autres gommes.* — M. W.-C. HORNE, 3, Victoria-Road, à Old-Charlton (Kent). — 8 décembre 1882.

5869. — *Fabrication de la bière; extraits ou produits pouvant être employés dans cette fabrication.* — M. A.-E. DOLBEAR, à Somerville, Massachusetts (États-Unis), représenté par M. R. LAKE, Southampton-Buildings, London. — 8 décembre 1882.

5873. — *Emploi du zinc pour empêcher la corrosion des chaudières.* — M. J.-B. HANNAY, à Glasgow (Lanark). — 9 décembre 1882.

5913. — *Préparation des sels de magnésie des acides sulfonés.* — FARBFABRIK VORMALS BRONNER, à Francfort-sur-le-Main;

représenté par M. F. Wirth, à Francfort-sur-le-Main. — 11 décembre 1882.

5927. — *Fabrication du bichromate de potasse.* — M. P. RÖMER, à Elberfeld (Allemagne); représenté par M. F.-C. Glaser, à Berlin. — 12 décembre 1882.

5932. — *Préparation d'un composé pouvant être substitué à l'huile de lin.* — M. P.-G. OSTER, à Cöln-am-Rhein (Prusse). — 13 décembre 1882.

5981. — *Traitement des eaux-vannes.* — M. R. NICHOLLS, 2, Purbrock-Villa, Victoria Road, à Hendon (Middlesex) — 14 décembre 1882.

5989. — *Fabrication du bichromate de soude.* — M. F.-C. GLASER à Berlin; représenté par M. C.-D. Abel, 28, Southampton-Buildings, Chancery lane (Middlesex). — 15 décembre 1882.

6008. — *Nouveau procédé de fabrication de l'ammoniaque.* — M. F. LORENZ, à Rendsburg (Prusse). — 16 décembre 1882.

6022. — *Nouvelle méthode pour produire des bases substituées avec un seul radical alcoolique.* — M. A. BÖHRINGER, à Stuttgart; représenté par M. W.-A. Barlow, 6, Saint-Paul's Churchyard, London. — 16 décembre 1882.

6047. — *Fabrication des bichromates.* — MM. O, AD. ET AL. NEUHAUS, à Elberfeld (Allemagne). — 18 décembre 1882.

6056. — *Extraction de l'or des pyrites aurifères.* — Lord PENZANCE, 64, Brook street, Grosvenor square (Middlesex) — 19 décembre 1882.

6058. — *Traitement des sels alcalins et des métaux à haute température.* — M. C.-A. FAURE, à Paris. — 19 décembre 1882.

6059 et 6060. — *Distillation de la houille.* — M. ED. DREW, Queen's road, Bayswater (Middlesex). — 19 décembre 1882.

6064. — *Calcination des mottes et utilisation du soufre qu'elles renferment.* — M. J.-W. CHENHALL, à Morriston (Glamorgan). — 19 décembre 1882.

6076. — *Traitement des minerais d'or et d'argent.* — CAMPBELL MINING AND REDUCING COMPANY, à New-York; représenté par M. L.-A. Groth, 30, Finsbury Pavement, London. — 20 décembre 1882.

6089. — *Traitement des liqueurs fermentées, pour empêcher*

et détruire l'acidité. — M. A.-G. SALAMON, à Clapham Park (Surrey). — 20 décembre 1882.

6111. — *Évaporation des solutions sucrées ou salines.* — M. A. GILAIN, à Embresin (Belgique); représenté par M. W. Thompson, 6, Lord street; Liverpool (Lancaster). — 21 décembre 1882.

6134. — *Conservation des substances animales et végétales.* M. J. TOWNSEND, à Glasgow. — 23 décembre 1882.

6143. — *Composés désinfectants.* — M. J. SHIMWELL Mc DUGALL, à Manchester et à Londres. — 23 décembre 1882.

6149. — *Extraction des matières sucrées des substances végétales.* — MM. C.-D. EKMAN, Old Broad street, London. — W.-B. ESPEUT ET G. FRY. — 23 décembre 1882.

6173. — *Fabrication du savon.* — M. S. BIRLEY, Welney House, Haverstock Hill (Middlesex). — 27 décembre 1882.

6176. — *Fabrication du sirop de glucose et du sucre de raisin.* — M. H. ENDEMANN, à New-York; représenté par M. H.-J. Haddan, à Kensington (Middlesex). — 27 décembre 1882.

6200. — *Procédé de dessiccation des substances amylacées.* — M. L. MAICHE, à Paris; représenté par M. W.-R. Lake, Southampton Buildings, London. — 28 décembre 1882.

6219. — *Nouveau procédé de purification des huiles et des matières grasses.* — M. E. DANGIVILLÉ, à Paris; représenté par M. W. Lake, Southampton Buildings (London), 29 décembre 1882.

6229. — *Purification des lingots d'acier ou d'autres métaux malléables.* — M. H. C. DYER, Victoria Park, Manchester (Lancaster), 30 décembre 1882.

79. — *Préparation de matières colorantes pour la teinture et l'impression.* — MM. MEISTER-LUCIUS et BRUNING, à Höchst-sur-le-Main; représentés par M. C. D. Abel, 28, Southampton Buildings, Chancery Lane (Middlesex); 5 janvier 1883.

96. — *Perfectionnements apportés à la fabrication de l'acide sulfurique.* — M. G. LUNGE, à Zurich (Suisse); représenté par M. W. Weldon, Rede Hall, Burstow (Surrey); 8 janvier 1883.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Étude sur la combustion des mélanges gazeux explosifs;
par MM. MALLARD et LE CHATELIER (suite) (1).

III. VITESSE DE PROPAGATION DE LA FLAMME.

Quand on enflamme un mélange explosif en un de ses points, la flamme se propage avec une vitesse très variable suivant les circonstances. Les conditions qui paraissent exercer la plus grande influence sur cette vitesse sont la *nature* et la *proportion* des gaz entrant dans le mélange, la *température* et surtout l'*agitation intérieure* du mélange gazeux.

Nous avons essayé d'aborder cette étude au moyen de procédés d'expérimentation très différents les uns des autres.

Méthode de l'orifice en mince paroi. — Le premier procédé que nous avons essayé, et qui avait déjà été employé par l'un de nous, consiste à faire écouler le mélange gazeux par un orifice en mince paroi, à allumer le jet ainsi produit et à en diminuer progressivement la vitesse jusqu'au moment où la flamme rentre par l'orifice. On admet qu'à ce moment, il y a égalité entre la vitesse de propagation de la flamme et celle d'écoulement du gaz. — Ce mode de procéder ne supprime pas l'agitation du mélange gazeux, mais la maintient toujours identique à elle-même, ce qui rend les expériences très concordantes entre elles.

Cependant la vitesse n'est pas uniforme dans toute la section et est moindre vers les bords de l'orifice. Il n'y a donc pas égalité absolue entre la vitesse de propagation et la vitesse moyenne d'écoulement du gaz que l'on détermine directement. Si donc les expériences sont faites dans des conditions comparables et, par

(1) Voir le commencement du mémoire, t. 39, p. 2, 98 et 268.

suite, donnent des résultats très concordants, il n'est pas prouvé que les chiffres obtenus ne soient pas affectés d'erreurs systématiques considérables.

Ce procédé, du reste, n'est que difficilement applicable à l'étude des mélanges gazeux à grande vitesse de propagation. La nécessité de donner à l'orifice un grand diamètre, pour éviter l'influence refroidissante des bords et celle de donner à l'écoulement des gaz une grande vitesse, obligent à opérer sur des volumes considérables du mélange gazeux, dont la préparation est difficile et le maniement dangereux. Il est en effet impossible d'avoir la certitude qu'à un moment donné la flamme ne remontera pas jusqu'au réservoir.

Méthode des tubes. — Le deuxième procédé que nous avons cherché à appliquer à la mesure des vitesses de propagation, le seul possible pour les mélanges rapides, consiste à introduire ce mélange dans un tube fermé par une extrémité, ouvert à l'autre, à l'allumer à l'extrémité libre et à mesurer le temps que la flamme met à parcourir la longueur du tube. Ce procédé avait déjà été employé par MM. Schlösing et de Montdésir pour les mélanges d'oxyde de carbone et d'air : ils suivaient la flamme du regard et pointaient sur un compteur à secondes son passage devant des repères fixes. Ce mode d'opérer, possible pour des mélanges très lents, ne convient plus pour les mélanges un peu rapides parcourant plus de 1 mètre par seconde. Il devient impossible de suivre à l'œil le mouvement de la flamme ; il faut obtenir l'enregistrement de sa vitesse par des moyens purement mécaniques.

Enregistrement électrique. — Nous avons cherché d'abord à utiliser la conductibilité électrique des flammes pour produire des signaux qui s'enregistraient sur un cylindre tournant couvert de noir de fumée. Deux pointes voisines l'une de l'autre étaient en communication avec les deux extrémités du fil induit d'une petite bobine Ruhmkorff. La distance de ces pointes était telle que l'étincelle ne jaillissait pas normalement entre elles, mais seulement au passage de la flamme ; un petit électro-aimant extrêmement sensible, de M. Marcel Déprez, placé sur le parcours du fil induit donnait à ce moment un signal. Ce mode d'enregistrement ne convient que pour les vitesses moyennes ; on ne peut utilement faire donner à la bobine plus de 100 étincelles par secondes, il y a donc toujours sur les mesures de temps une incor-

titude de $\frac{1}{100}$ de seconde. Même pour ces vitesses moyennes ce procédé est sujet à de nombreux inconvénients : le réglage de l'électro-aimant est très délicat ; si on ne lui donne pas assez de sensibilité, le passage de la première étincelle ne suffit pas pour le faire fonctionner ; si on lui donne trop de sensibilité, les moindres trépidations le font fonctionner. Enfin il arrive parfois qu'une étincelle jaillit dans le mélange gazeux avant l'arrivée de la flamme et il se produit une violente explosion qui peut briser les appareils.

Enregistrement pneumatique. — L'enregistrement électrique qui ne donnait que le $\frac{1}{100}$ de seconde était tout à fait insuffisant pour les mélanges très rapides ; il fallait au moins obtenir le $\frac{1}{1000}$ de seconde. Nous avons atteint ce résultat en utilisant, pour donner les signaux, la pression même produite par l'explosion des mélanges gazeux. Nous avons fixé de petites chambres sur la paroi extérieure du tube et nous les avons fait communiquer par un orifice étroit avec l'intérieur de celui-ci. Quand la flamme arrive dans le tube devant un de ces orifices, elle le traverse et pénètre dans la chambre où elle produit une pression intérieure d'autant plus forte que la vitesse de propagation est plus grande et l'orifice plus étroit. On utilise cette pression pour actionner un tambour enregistreur Marey. La durée de propagation de l'onde comprimée dans le tube en caoutchouc qui reliait la chambre au tambour était de $\frac{5}{1000}$ de seconde. Les tubes des deux tambours étaient égaux ; on peut dans ces conditions compter dans la mesure des temps sur une approximation supérieure au $\frac{1}{1000}$ de seconde.

Ce procédé ne s'applique pas aux mélanges lents, car on est obligé d'élargir les orifices de communication pour permettre à la flamme de les traverser, et alors la pression est insuffisante pour faire fonctionner les tambours.

Influence du diamètre des tubes. — Les parois des tubes, les bords des orifices employés exercent sur la flamme une action refroidissante qui diminue sa vitesse de propagation. Cet effet est naturellement plus marqué pour les tubes plus étroits ; il s'annule, au contraire, pour les tubes suffisamment larges. Pour obtenir ce résultat, il faut employer des tubes d'autant plus larges que la vitesse de propagation est plus faible. Un diamètre de 5 centimètres nous a paru suffisant pour les mélanges les plus

lents que nous ayons observés et dont la vitesse de propagation ne dépassait pas $0^m,10$ par seconde.

En diminuant, au contraire, progressivement le diamètre du tube, on finit par annuler complètement la vitesse de propagation, c'est-à-dire par causer l'extinction de la flamme. Le diamètre convenable pour produire ce résultat dépend de la vitesse du mélange expérimenté. Nous avons trouvé que le mélange tonnant de formène et d'air, dont la vitesse est de $0^m,70$ par seconde, s'éteint dans un tube de $3^{mm},2$. Les tubes de $0^{mm},25$ de diamètre éteignent tous les mélanges combustibles formés avec de l'air, mais se laissent traverser par quelques mélanges formés avec l'oxygène, celui de formène et d'oxygène, par exemple.

Cette influence des tubes est indépendante de la matière avec laquelle ils sont faits, des tubes de verre et de cuivre de même diamètre produisent le même effet.

Mouvements vibratoires. — La propagation de la combustion dans un mélange gazeux enfermé dans un tube est toujours accompagnée de la production d'un mouvement vibratoire plus ou moins intense. Ce mouvement vibratoire qui se manifeste au dehors par le son qu'émet le tube, par les oscillations que présente la flamme, produit une accélération considérable, mais très irrégulière de la combustion. Ces faits, signalés depuis longtemps par M. Schloësing, rendent très difficiles toutes les mesures de propagation de flamme. Les écarts d'une expérience à l'autre sont parfois de 100 %.

En variant les conditions d'expérience, nous avons reconnu que ces irrégularités se font inégalement sentir aux différents points du tube. On obtient des résultats relativement concordants en mesurant la vitesse non plus sur la longueur totale du tube, mais seulement sur sa partie antérieure. En employant un tube de 20 mètres de long et effectuant les mesures sur le premier mètre, les écarts d'une expérience à l'autre n'ont pas dépassé 10 % pour les mélanges gazeux à vitesse moyenne, c'est-à-dire à 5 mètres par seconde.

Pour les mélanges plus rapides, nous n'avons pu dans aucun cas avoir de résultats concordants. La dilatation du gaz brûlé produit en arrière une compression toujours croissante sur le mélange non brûlé et, par suite, une agitation générale qui accélère beaucoup la combustion. L'augmentation de longueur de tube ne fait qu'augmenter cette action perturbatrice.

RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES.

Formène et air. — Nous avons employé pour ces expériences un orifice en mince paroi de 0^m,01 de diamètre. Voici les résultats obtenus :

Volume de formène ajouté à 100 volumes d'air	Vitesse
8,2	0 ^m ,27
8,6	0 ^m ,29
9,5	0 ^m ,35
9,9	0 ^m ,40
11,6	0 ^m ,58
13,3	0 ^m ,48
14,2	0 ^m ,32
.	0 ^m ,25

Ces nombres montrent que la vitesse, nulle pour une proportion de 5 % de formène, croît proportionnellement à la quantité de ce gaz jusqu'à 12,2 %, puis décroît toujours proportionnellement aux quantités de gaz ajoutées, pour devenir nulle vers 16,8 %.

La vitesse maxima correspond à une proportion de formène 12,2, notablement supérieure à 10,4 qui donne un mélange tonnant théorique.

Nous avons également étudié les variations qu'éprouve la vitesse de propagation quand on ajoute de l'azote ou de l'acide carbonique au mélange contenant 11,67 de formène pour 100 d'air.

Vol. d'azote ajouté à 100 vol. de mélange combustible	Vitesse	Vol. d'acide carbonique ajouté à 100 vol. de mélange combustible	Vitesse
0	0,58	0.	0,58
3,5	0,41	3,5.	0,42
7	0,42	7.	0,27
11	0,32	11.	0,18

Les mélanges avec excès d'azote donnent les mêmes vitesses que les mélanges formés avec l'air qui renferment la même proportion de formène. Avec l'acide carbonique les vitesses sont notablement plus faibles.

Ces différences peuvent s'expliquer par la valeur élevée de la chaleur spécifique de l'acide carbonique qui amène un abaissement plus considérable de la température de combustion du mélange.

Hydrogène et air. — La détermination des vitesses de propagation de ce mélange et des suivants a été faite dans un tube de

374 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHINIQUE.

0^m,01 de diamètre et 20 mètres de longueur dont on utilisait seulement pour les mesures les 50 premiers centimètres L'enregistrement était fait au moyen du tambour pneumatique.

Volume de gaz ajouté à 100 volumes d'air	Vitesse
25	2 ^m
34	2 ^m ,8
43	3 ^m ,4
53,5	4 ^m ,1
67	4 ^m ,4
100	3 ^m ,8
150	2 ^m ,3

On voit que, pour les mélanges d'hydrogène et d'air, le maximum de vitesse correspond à 67 volumes d'hydrogène tandis que la proportion du mélange tonnant est d'environ 40 volumes. Ce résultat est analogue à celui déjà observé pour le grisou. Il résulte vraisemblablement de la conductibilité calorifique considérable de l'hydrogène.

Gaz d'éclairage et air.

Volume de gaz ajouté à 100 volumes d'air	Vitesse
14,3	0 ^m ,83
17,7	1 ^m
21,2	1 ^m ,16
15	0 ^m ,9

Oxyde de carbone et oxygène.

Mélange tonnant	Vitesse
CO + O	2 ^m ,2

Hydrogène et chlore.

	Vitesse
1 volume mélange tonnant + 1 vol. H.	5 ^m

Le mélange tonnant a donné des chiffres beaucoup plus considérables, mais tout à fait discordants d'une expérience à l'autre.

Hydrogène et oxygène.

	Vitesse
1 vol. mélange tonnant + $\frac{1}{2}$ vol. O	17 ^m
— + $\frac{1}{2}$ vol. H	18 ^m
— + 1 vol. O	10 ^m
— + 1 vol. H	12 ^m
— + 2 vol. H	8 ^m

Le mélange tonnant nous a toujours donné des chiffres beaucoup plus élevés et très discordants d'une expérience à l'autre. Voici quelques-uns des chiffres obtenus :

	Vitesse
1 ^{re} exp. faite dans un tube de 0 ^m ,50 prolongé par un tube de 20 mètres (comme précédemment).	40-
2 ^e exp. faite dans un tube de 0 ^m ,50 fermé à une extrémité	100-
3 ^e exp. faite dans un tube de 1 ^m ,35 fermé à une extrémité	570-

Ces écarts s'expliquent très aisément, comme nous le montrerons plus loin.

Pour déterminer la vitesse normale de propagation de la flamme dans le mélange tonnant $H+O$, il faut se servir des expériences où ce mélange est additionné d'un gaz inerte en excès, hydrogène ou oxygène, construire les courbes de vitesse et chercher la vitesse maxima. On obtient ainsi environ 20^m par seconde.

Influence de la température. — Le même appareil nous a permis d'étudier l'influence de la température sur la vitesse de propagation de la flamme. Nous avons reconnu que le mélange tonnant d'hydrogène et d'air, ayant à 20° une vitesse de propagation de 3^m,50, possède à 100° une vitesse de 4^m,30.

Influence de l'agitation. — MM. Schloësing et de Montdésir ont constaté que lorsque l'on allume un mélange gazeux contenu dans un tube par l'extrémité fermée la combustion est extrêmement rapide, par suite de l'agitation causée par la dilatation des gaz brûlés. Nous avons vérifié ce fait et essayé quelques mesures. Le mélange tonnant d'hydrogène et d'air enflammé ainsi dans un tube de 0^m,40 de long et un centimètre de diamètre nous a donné une vitesse de 300 mètres. Nous n'avons pu obtenir d'enregistrement avec les mélanges de formène et d'air, mais à simple estimation la flamme ne met pas un dixième de seconde à parcourir un tube de 3 mètres de long.

Cette influence du mode d'inflammation sur l'agitation des gaz et, par suite, sur la vitesse de propagation de la flamme rend très bien compte des différents caractères que présentent les explosions de grisou dans les mines de houille. Tantôt la flamme s'avance lentement sans produire ni bruit, ni effet mécanique, se contentant de brûler et d'asphyxier tout ce qu'elle rencontre sur

son passage; tantôt, au contraire, la propagation de la flamme paraît instantanée; elle est accompagnée d'un bruit violent et brise tout sur son passage. Ces deux effets pourront se produire dans une galerie en cul-de-sac remplie de mélange explosif. Si un ouvrier cherche à y pénétrer avec une lampe à feu nu, il allumera le mélange à l'extrémité libre et la flamme s'avancera tranquillement avec une vitesse de 0^m,70 par seconde. Si, au contraire, il pénètre au fond de la galerie avec une lampe de sûreté et qu'il ouvre à ce moment sa lampe, le feu sera mis par l'*extrémité fermée* et pourra occasionner une violente explosion.

Cette influence du mode d'inflammation a encore une très grande importance au point de vue de l'emploi des toiles métalliques dans les lampes de sûreté ou les appareils d'expérience. On sait qu'une toile métallique dont les mailles sont suffisamment petites peut arrêter la flamme d'un mélange gazeux explosif brûlant en repos à son contact. Elle se laisse, au contraire, traverser par la flamme du même mélange si elle est animée d'une vitesse suffisante. Ce fait a été mis depuis longtemps en évidence par les accidents qu'ont occasionnés les lampes Davy placées dans des courants d'air un peu forts.

Le passage de la flamme à travers la toile métallique aura également lieu si, par suite des conditions dans lesquelles l'inflammation a été provoquée, la flamme vient rencontrer la toile avec une vitesse convenable. Si, par exemple, un tube rempli par un mélange détonnant est fermé d'un côté par un bouchon plein et de l'autre par une simple toile métallique, la flamme, provoquée du côté du bouchon plein, pourra venir, après avoir parcouru le tube, traverser la toile. Il faut, comme l'a montré récemment M. Marsaut, tenir compte de cet effet dans la construction des lampes de sûreté.

Il faut même en tenir grand compte dans la disposition des appareils qui servent aux expériences sur les mélanges explosifs. La sécurité que l'on cherche à se procurer par des toiles métalliques est toujours illusoire. Des modifications en apparence insignifiantes dans les conditions de l'inflammation peuvent amener, au moment où on s'y attend le moins, le passage en dehors de la flamme. Nous en avons fait maintes fois l'expérience involontaire.

Extinction spontanée de la flamme. — Dans le cours de ces expériences nous avons observé un fait très curieux. Certains mélanges gazeux même très combustibles, comme le mé-

lange tonnant d'hydrogène et d'air, allumés ainsi dans un tube par l'extrémité fermée, s'éteignaient après un très petit parcours. Le mélange d'hydrogène, qui dans un tube de 0^m,40 de long avait donné une vitesse moyenne de 300 mètres, s'est éteint dans un tube de 1 mètre avant que la flamme eût atteint l'extrémité. Cette extinction provient sans doute de ce que, à un certain moment, par suite d'une agitation trop violente; le gaz brûlé et chaud est mêlé au gaz froid non brûlé avec une vitesse trop grande pour que la combinaison chimique de ce dernier ait le temps de se produire. C'est là vraisemblablement aussi l'explication qu'il faut donner des anciennes expériences de M. Schützenberger sur la combustion des mélanges limites d'hydrogène dans les eudiomètres. La combustion cessait à l'un des ventres de vibration de la masse gazeuse par suite de l'agitation qui y régnait.

(*A suivre.*)

**Sur une forme spéciale de gazomètres;
par M. le docteur L.-G. de SAINT-MARTIN.**

I. — J'ai fait construire récemment quelques gazomètres propres à diverses applications médicales ou physiologiques, et j'ai reconnu depuis que ces instruments pouvaient également rendre de nombreux services dans les laboratoires de chimie. Je ferai d'abord la description des appareils, et je passerai ensuite aux divers usages qu'ils comportent.

II. — Les gazomètres que j'emploie ne diffèrent des appareils à cloche généralement en usage que par un dispositif spécial de la cuve à eau. Cette cuve, au lieu d'être formée par un cylindre simple, — tel que celui représenté fig. 1, — se compose de deux cylindres concentriques de diamètres très voisins. Le plus petit, intérieur, fermé en haut, remplit presque complètement la cavité de l'autre, en sorte qu'entre les deux cylindres se trouve compris un espace annulaire plein d'eau ou de tout autre liquide, dans lequel glisse la cloche. Cette disposition présente l'immense avantage de n'exiger, pour des volumes de gaz relativement considérables, qu'une très faible quantité d'eau, laquelle ne détermine, en conséquence, par son contact avec la masse gazeuse qu'elle isole de l'atmosphère, que des phénomènes d'échange ou de dissolution insensibles et même négligeables. On peut rendre ces effets à peu près nuls en remplaçant l'eau par une solution saturée de chlorure de calcium.

Les dimensions que je donne à mes gazomètres sont les sui-

vantes, qui m'ont paru répondre le mieux à toutes les indications :

Diamètre de la cloche.	50 centim.
— du cylindre intérieur	49 —
— du cylindre extérieur	51 —
Hauteur commune.	1 mètre.



Fig. 1.

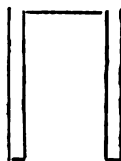


Fig. 2.

Dans ces conditions, chaque gazomètre peut contenir utilement 150 litres de gaz, et l'espace annulaire servant de cuve à eau renferme environ 13 litres de liquide isolant.

On peut fixer, de chaque côté de la cuve, deux tiges de fer en U, FF dans les rainures desquelles glissent deux galets à roulettes soudés à la cloche et lui servant de conducteurs; ces deux tiges rigides, que j'ai fait réunir depuis à leur partie supérieure par une traverse métallique mobile, portent à la même extrémité une grande poulie en cuivre. Sur chaque poulie s'enroule une corde attachée par un bout à la cloche et portant à l'autre extrémité un contrepoids dont on peut faire varier la masse. Les deux montants en fer ne sont pas fixés à demeure le long de la cuve, ce qui facilite le démontage et par suite le transport de l'appareil. L'un d'eux porte une règle divisée en litres, sur laquelle se meut un *index* soudé à la cloche, et dont la marche indique le volume de gaz renfermé dans le gazomètre.

Deux tubes en cuivre, forcément recourbés en U, C C, viennent, d'une part, s'ouvrir sous la cloche à la face supérieure du cylindre intérieur de la cuve, et se terminent à l'extérieur par un robinet d'arrêt à gaz de 20 millimètres; ces tubes servent à conduire le gaz sous la cloche ou à l'en extraire.

La cloche porte une tubulure médiane pouvant recevoir un thermomètre et un petit manomètre à eau. Enfin la cuve à eau est munie de deux poignées servant au transport, d'un bouchon à vis ou d'un petit robinet inférieur pour la vidange et d'un entonnoir latéral et supérieur pour l'introduction du liquide isolant.

III. — *Emploi des gazomètres comme aspirateurs ou comme soufflerie.* — Cette application se fait au mieux en se servant de deux gazomètres accouplés, et réunis par un tube deux fois recourbé portant un robinet à sa partie médiane et se vissant à l'aide de raccords sur les robinets 1 et 2 (*fig. 3*). Chaque gazomètre conserve un robinet resté libre 4.

Pour l'aspiration, les cloches ayant été préalablement abaissées, on surcharge les contrepoids de façon à produire, dans chaque

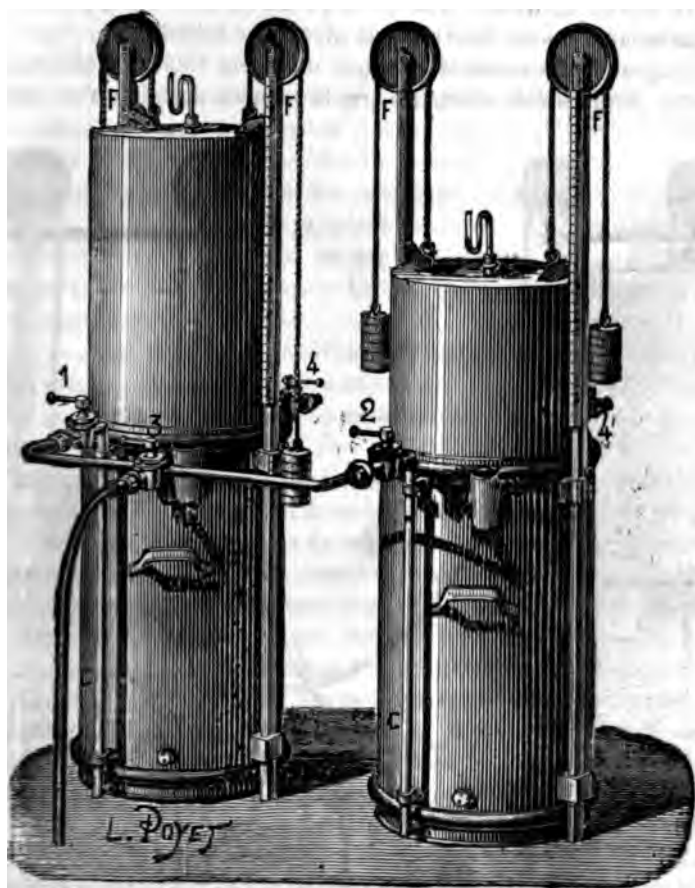


Fig. 3.

gazomètre, une diminution de pression qui peut aller jusqu'à huit à dix centimètres d'eau; on met le caoutchouc en rapport avec l'appareil dont il s'agit d'aspirer l'air, puis on ouvre d'abord les robinets 1 et 3. La vitesse du courant gazeux se règle à l'aide d'un robinet à cadran. La première cloche étant pleine, on ferme le robinet 1 et l'on ouvre le robinet 2. Puis, pendant que la seconde cloche se remplit à son tour, on débarrasse la première de

ses contrepoids et on la vide en ouvrant le robinet 4. Ce dernier étant ensuite fermé, on remet en place les contrepoids et la première cloche se trouve ainsi prête pour une nouvelle aspiration. Cette manœuvre ne demande pas plus d'une minute.

Chaque cloche pouvant recevoir utilement 150 litres d'air, il suffira de multiplier ce chiffre par le nombre de fois qu'on aura

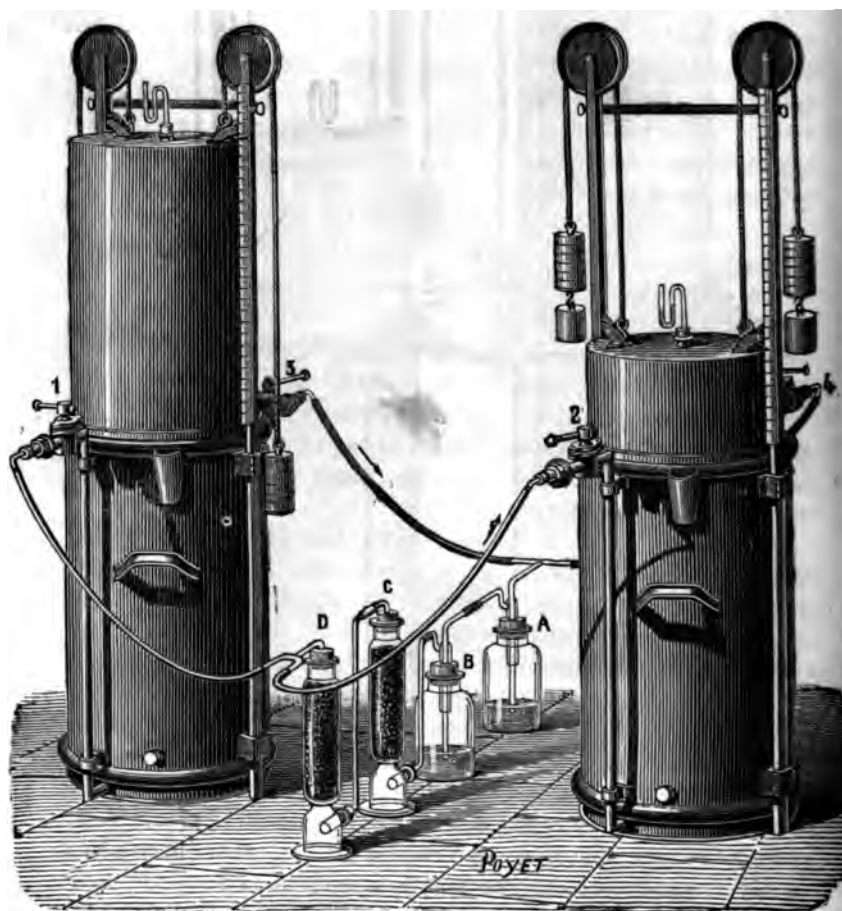


Fig. 4

rempli chaque gazomètre, pour obtenir le volume d'air ayant traversé l'appareil.

Je citerai, comme application, le dosage de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau dans l'air, etc...

Il n'est pas besoin d'autre explication pour comprendre qu'on peut agir d'une façon inverse et produire un courant d'air au lieu d'une aspiration.

IV. — Ces gazomètres sont également très commodes pour emmagasiner les gaz n'attaquant pas les métaux (1) et notamment ceux qui sont assez solubles dans l'eau comme le protoxyde d'azote et l'acide carbonique. Dans les cours, où il est utile d'avoir une certaine quantité de gaz préparée à l'avance, rien n'est plus avantageux que d'interposer un gazomètre entre la cuve à eau et l'appareil producteur du gaz. — Les démonstrations n'en sont que plus rapides et plus faciles.

V. — *Application à la purification et à la préparation de certains gaz.* — Je citerai, comme exemples, la préparation de l'azote et la purification de l'oxyde de carbone au moyen de deux gazomètres.

La figure 4 représente la disposition à donner aux appareils, disposition qui est la même dans les deux cas.

En effet, l'opération, dans l'une et l'autre expérience, consiste simplement à faire passer alternativement une certaine masse gazeuse d'un gazomètre dans l'autre, mais en l'obligeant à traverser chaque fois un appareil absorbant (fig. 4).

Pour la préparation de l'azote pur, les deux flacons A et B sont remplis à moitié d'une dissolution concentrée d'hydrosulfite de soude, l'éprouvette C de fragments de ponce imbibée du même liquide, et l'éprouvette D de ponce alcaline. Le gazomètre de gauche est rempli d'air légèrement comprimé, celui de droite, au contraire, est vide et disposé pour l'aspiration. On ouvre les robinets 2 et 3. L'air passe bulle à bulle du premier dans le second, en barbotant dans l'hydrosulfite qui le dépouille de son oxygène (2). Quand le gazomètre de gauche est au bas de sa course, on ferme les robinets 2 et 3, et l'on ouvre les robinets

(1) J'en ai fait construire en zinc verni, et en cuivre étamé.

(2) L'hydrosulfite nécessaire se prépare en agitant le bisulfite de soude commercial liquide avec 7 à 8 % de son poids de gris de zinc en refroidissant. La solution ainsi obtenue, après repos de deux heures et cristallisation du sulfite de zinc et de sodium, est précipitée par la moitié de son volume, d'un lait de chaux, et décantée après repos à l'abri du contact de l'air. Le liquide ainsi préparé peut absorber douze fois son volume d'oxygène.

1 et 4, après avoir changé le sens du courant gazeux par une manœuvre convenable des contrepoids.

On répète cette opération cinq ou six fois, et on obtient finalement de l'azote très pur.

L'oxyde de carbone préparé par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oxalique renferme toujours, même après deux lavages à la potasse, une notable quantité d'acide carbonique. On arrive

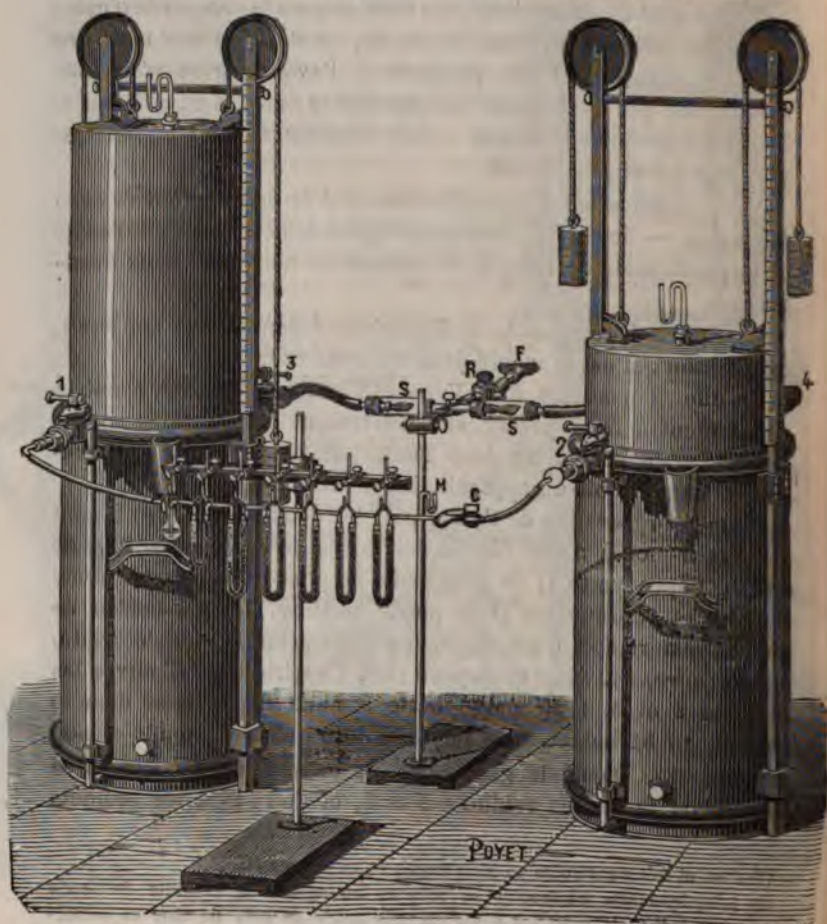


Fig. 5

de même à l'obtenir parfaitement pur. Il va sans dire que l'hydrosulfite de soude est remplacé par de la potasse.

VI. Étude des phénomènes chimiques de la respiration. — On amène au zéro la cloche d'un des deux gazomètres, et celle du second à la division 150, en y laissant rentrer de l'air dépouillé de son acide carbonique par la chaux sodée. Le premier gazomètre est destiné à recevoir l'air expiré, le second à fournir l'air nécessaire à la respiration. L'un et l'autre doivent être en cuivre étamé ou en zinc entièrement verni. La cuve du récepteur doit être remplie avec de l'eau ou une solution saturée de chlorure de calcium, le liquide isolant ayant été saturé préalablement par battage avec de l'air expiré, de façon à n'avoir à redouter aucun phénomène d'échange ou de dissolution (*fig. 5*).

Le sujet de l'expérience est muni du pince-nez et du ferme-bouche de l'appareil Denayrouze F; le ferme-bouche est en rapport avec un tube à deux boules de Jolyet ou avec un appareil à deux soupapes SS. Un large robinet à trois voies R, interposé entre le ferme-bouche et l'appareil à deux soupapes S, permet de faire respirer le sujet dans l'air ou dans l'appareil, et de commencer l'expérience à un moment précis rigoureusement déterminé. Il est bon que le sujet ne voie pas l'appareil, et qu'il ne sache même pas à quel moment on commence et on termine l'opération.

Quand la respiration paraît normale, ce qui demande toujours quelques minutes, on met l'expérience en marche par un simple jeu du robinet à trois voies, la cloche pleine d'air et l'autre vide, ayant été réunies par des caoutchoucs avec l'appareil à deux soupapes, comme le représente la figure 5. A ce moment, le sujet inspire dans le gazomètre plein d'air et expire dans le gazomètre vide. Les contrepoids des cloches auront été calculés de telle façon que la pression y soit égale à celle de l'atmosphère. Les cloches se trouveront donc toujours en équilibre, *indifférentes*. On laisse l'expérience durer juste un quart d'heure, ou tout autre laps de temps rigoureusement mesuré, et l'on ferme tous les robinets.

Deux lectures fort simples sur les règles donneront la quantité d'air inspiré et celle d'air expiré pendant l'expérience.

Il reste à analyser l'air expiré. A cet effet, on met la cloche qui le renferme en communication avec une série de tubes en U. Les deux premiers renferment de la ponce sulfurique, les trois suivants (1) sont remplis, dans leurs trois quarts antérieurs, par

(1) Ils doivent avoir 20 centimètres de haut et 12 à 15 millimètres de dia-

de la chaux sodée récente granulée, et dans le dernier quart, par du chlorure de calcium. Vient ensuite un petit tube rempli de la même façon et servant de témoin (son poids ne devant pas changer ou à peine), et un petit laveur renfermant quelques gouttes d'acide sulfurique qui sert à juger de la vitesse du courant gazeux. Ce courant est réglé à 6 à 8 litres par heure, à l'aide du robinet à cadran C.

Pour éviter toute perte de CO_2 , on met le laveur en rapport avec l'autre gazomètre qu'on a vidé, et dont on a surchargé les contrepoids, de façon à produire une aspiration de 3 à 4 centimètres d'eau. La pression, dans les appareils absorbants, indiquée par le petit manomètre M, se trouvera ainsi inférieure à celle de l'atmosphère durant le dosage.

On ne soumet à l'analyse que le quart de l'air expiré, ce qui demande trois heures environ. Une fois le courant gazeux convenablement réglé, l'expérience ne demande aucune surveillance; on a soin seulement, à l'aide d'une pince d'arrêt convenablement placée, d'empêcher que la cloche du gazomètre renfermant l'air expiré ne descende au delà de la limite voulue.

Il reste à peser de nouveau les tubes à chaux sodée, dont, bien entendu, on avait également pris le poids avant l'expérience. Avec cette donnée, on convertit en volume l'acide carbonique contenu dans l'air expiré. Si on retranche ce volume de CO_2 de la masse totale de l'air expiré, la différence représente la somme de l'azote et de l'oxygène. Le reste obtenu en retranchant cette somme de la quantité d'air inspirée, représentera sensiblement le volume d'oxygène consommé pendant l'expérience.

Relations numériques entre les données thermiques;
par M. D. TOMMASI (1).

J'ai trouvé par le calcul la loi suivante :

Lorsqu'un métal se substitue à un autre dans une solution saline, le nombre des calories dégagées est, pour chaque métal, toujours le même, quelle que soit la nature du radical acide qui fait partie du sel.

Le zinc, par exemple, en se substituant au cuivre, dans le sulfate de cuivre, dégage 50^{cal},6; or la substitution du zinc au cuivre dans n'importe quel composé cuivrique soluble, dégagera

(1) Ce mémoire a été publié en extrait dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*.

toujours cette même quantité de chaleur. Si l'on prenait le cadmium au lieu du zinc, on trouverait 33^{cal},8; mais cette quantité serait la même pour tous les sels de cuivre. Il en serait de même pour tous les métaux pouvant se substituer, non seulement dans une solution cuivrique, mais encore dans une solution saline quelconque. D'autre part, on sait, d'après les principes de la thermochimie, que les calories dégagées par la substitution du zinc au cuivre dans le sulfate de cuivre, sont égales à la différence des calories de combinaison du sulfate de zinc et du sulfate de cuivre.

$$[\text{SO}^4\text{Cu} + \text{Zn} = \text{SO}^4\text{Zn} + \text{Cu}; 50^{\text{cal}},6] = [\text{SO}^4\text{Zn} - \text{SO}^4\text{Cu} = 50^{\text{cal}},6] \quad (1).$$

D'après les principes que je viens d'exposer, il doit s'ensuivre que, si la différence des chaleurs de combinaison entre le sulfate de zinc et le sulfate de cuivre est égale à 50^{cal},6, ce nombre représentera aussi la différence des chaleurs de combinaison entre le chlorure de zinc et le chlorure de cuivre, le bromure de zinc et le bromure de cuivre, l'acétate de zinc et l'acétate de cuivre, etc.

En effet :

$$\begin{aligned} \text{SO}^4\text{Zn} - \text{SO}^4\text{Cu} &= 50^{\text{cal}},6; \text{Cl}^2\text{Zn} - \text{Cl}^2\text{Cu} = 50^{\text{cal}},2 \\ \alpha(\text{AzO}^3)^2\text{Zn} - \alpha(\text{AzO}^3)^2\text{Cu} &= 50^{\text{cal}},2; \alpha(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Zn} - \alpha(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Cu} = 51^{\text{cal}}. \end{aligned}$$

Pour le cadmium l'on aurait :

$$\begin{aligned} \text{SO}^4\text{Cd} - \text{SO}^4\text{Cu} &= 33^{\text{cal}},8; \text{Cl}^2\text{Cd} - \text{Cl}^2\text{Cu} = 33^{\text{cal}},6. \\ \text{Br}^2\text{Cd} - \text{Br}^2\text{Cu} &= 34^{\text{cal}},0; \alpha(\text{AzO}^3)^2\text{Cd} - \alpha(\text{AzO}^3)^2\text{Cu} = 33^{\text{cal}},6, \text{etc.} \end{aligned}$$

Pour le zinc, se substituant dans les sels de plomb, l'on aurait :

$$\alpha(\text{AzO}^3)^2\text{Zn} - \alpha(\text{AzO}^3)^2\text{Pb} = 34^{\text{cal}},4; \alpha(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Zn} - \alpha(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Pb} = 35^{\text{cal}},0.$$

D'une manière générale, si l'on désigne par A, A', A'' les radicaux acides, et par B, B', B'' les métaux, on aura :

$$\alpha\text{AB} - \alpha\text{AB}' = \alpha\text{A'B} - \alpha\text{A'B}'.$$

En me basant sur ces considérations, et sur d'autres que je ne puis développer ici, je suis arrivé à pouvoir dresser un tableau à l'aide duquel on peut déterminer *a priori* de la chaleur de combinaison de tous les sels solubles minéraux et organiques.

J'ai obtenu ce tableau en retranchant de la chaleur de combinaison du chlorure de potassium les chaleurs de combinaison

(1) Le signe α placé devant un sel indique la chaleur de combinaison de ce sel.

des autres chlorures. Ainsi, le chiffre 88^{cal},8 placé dans le tableau vis-à-vis du zinc, exprime la différence des chaleurs de combinaison entre $2 \times \text{ZnCl}_2 - \text{ZnCl}_2$.

On aurait pu également obtenir ce même tableau en prenant la différence entre les chaleurs de combinaison du bromure, iodure, sulfate, etc. de potassium, et les bromures, iodures, sulfates, etc. des autres métaux.

TABLEAU DES CONSTANTES THERMIQUES DE SUBSTITUTION DE POTASSIUM
DANS DIVERSES SOLUTIONS SALINES.

Formule générale : $\Delta = \delta \pm \theta$.

Δ , sel dont on cherche la chaleur de combinaison ;

δ , chaleur de combinaison du sel de potassium ayant le même radical acide du sel Δ ;

θ , constante thermique correspondant à la base du sel Δ ;

Valeurs de θ par rapport aux poids
moléculaires des sels dissous.

Chaleurs de combinaison des prin-
cipaux sels potassiques ou
sodiques dissous.

	cal		cal
Sels de sodium	4,6	Chlorure de potassium . .	100,8
Sels d'ammonium . . .	28,1	Bromure "	91,0
Sels de lithium	— 1,1	Iodure "	74,7
Sels de magnésium . . .	14,6	Cyanure "	64,7
Sels de strontium . . .	6,0	Sulfure "	112,4
Sels de calcium	14,0	Nitrate "	96,1
Sels de zinc	88,8	Nitrite "	91,9
Sels de cadmium	105,4	Iodate "	96,6
Sels d'aluminium . . . {	43,0	Sulfate "	196,0
	$3 \times 43,0$	Sulfate de sodium ⁽¹⁾ . . .	186,2
Sels de manganèse . . .	73,6	Chromate "	180,0
Sels de fer (proto) . . .	101,6	Carbonate de potassium . .	184,8
Sels de fer (per) . . . {	116,4	Formiate "	95,7
	$3 \times 116,4$	Acétate "	95,6
Sels de nickel	108,0	Chloracétate de sodium . .	92,0
Sels de cobalt	106,8	Trichloracétate " . . .	91,7
Sels de cuivre	139,0	Butyrate "	97,3
Sels de mercure	142,0	Valérate "	97,6
Sels de plomb	123,2	Picrate "	91,2
Sels de thallium	62,3	Phénate de potassium . . .	89,7
Sels d'étain	120,4		
Sels d'étain (bi)	44,2		
Sels d'or	147,0		

Je vais maintenant montrer, par quelques exemples pris au hasard, l'exactitude de la loi et en même temps la manière dont il faut se servir du tableau des constantes thermiques de substitution.

Soit à déterminer, par exemple, la chaleur de combinaison du sulfate de magnésium dissous. D'après la formule générale on aurait :

$$\begin{aligned} \circ\text{SO}^4\text{Mg} &= \circ\text{SO}^4\text{K}^2 - \theta \\ \circ\text{SO}^4\text{Mg} &= 196^{\text{cal}},0 - 14^{\text{cal}},6 = 181^{\text{cal}},4 \dots\dots\dots \text{trouvé} = 181^{\text{cal}},0 \text{ (1)}. \end{aligned}$$

Pour la chaleur de combinaison du chlorure de zinc, on aurait :

$$\begin{aligned} \circ\text{Cl}^2\text{Zn} &= 2 \times \circ\text{ClK} - \theta \\ \circ\text{Cl}^2\text{Zn} &= 2 \times 100^{\text{cal}},8 - 88^{\text{cal}},8 = 112^{\text{cal}},8 \dots\dots\dots \text{trouvé} = 112^{\text{cal}},8. \end{aligned}$$

Pour la chaleur de combinaison du sulfate de cuivre, on aurait :

$$\begin{aligned} \circ\text{SO}^4\text{Cu} &= \circ\text{SO}^4\text{K}^2 - \theta \\ \circ\text{SO}^4\text{Cu} &= 196^{\text{cal}},0 - 139^{\text{cal}},0 = 57^{\text{cal}},0 \dots\dots\dots \text{trouvé} = 56^{\text{cal}},8. \end{aligned}$$

Pour la chaleur de combinaison du sulfure de lithium, on aurait :

$$\begin{aligned} \circ\text{SLi}^2 &= \circ\text{SK}^2 - \theta \\ \circ\text{SLi}^2 &= 112^{\text{cal}},4 + 2 \times 1^{\text{cal}},1 = 114^{\text{cal}},6 \dots\dots\dots \text{trouvé} = 115^{\text{cal}},2. \end{aligned}$$

Pour la chaleur de combinaison du nitrate de cadmium, on aurait :

$$\begin{aligned} \circ(\text{AzO}^3)^2\text{Cd} &= 2 \times \circ\text{AzO}^3\text{K} - \theta \\ \circ(\text{AzO}^3)^2\text{Cd} &= 2 \times 96^{\text{cal}},1 - 105^{\text{cal}},4 = 86^{\text{cal}},8 \dots\dots\dots \text{trouvé} = 86^{\text{cal}},6. \end{aligned}$$

Pour la chaleur de combinaison du bromure de strontium, on aurait :

$$\begin{aligned} \circ\text{Br}^2\text{Sr} &= 2 \times \circ\text{BrK} - \theta \\ \circ\text{Br}^2\text{Sr} &= 2 \times 91^{\text{cal}},0 - 6^{\text{cal}},0 = 176^{\text{cal}},0 \dots\dots\dots \text{trouvé} = 176^{\text{cal}},0. \end{aligned}$$

Pour la chaleur de combinaison de l'iodure de calcium, on aurait :

$$\begin{aligned} \circ\text{I}^2\text{Ca} &= 2 \times \circ\text{IK} - \theta \\ \circ\text{I}^2\text{Ca} &= 2 \times 74^{\text{cal}},7 - 14^{\text{cal}},0 = 135^{\text{cal}},4 \dots\dots\dots \text{trouvé} = 135^{\text{cal}},41. \end{aligned}$$

Pour la chaleur de combinaison de l'acétate de manganèse, on aurait :

$$\begin{aligned} \circ(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Mn} &= 2 \times \circ\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{K} - \theta \\ \circ(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Mn} &= 2 \times 95^{\text{cal}},6 - 73^{\text{cal}},6 = 117^{\text{cal}},6 \dots\dots \text{trouvé} = 117^{\text{cal}},4. \end{aligned}$$

(1) Par MM. Thomsen et Berthelot.

Pour la chaleur de combinaison de l'acétate de zinc, on aurait :

$$\begin{aligned} \alpha(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)\text{Zn} &= 2 \times \alpha\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{K} - \theta \\ \alpha(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Zn} &= 2 \times 95^{\text{cal}},6 - 88^{\text{cal}},8 = 102^{\text{cal}},4 \dots \text{trouvé} = 101^{\text{cal}},4 \end{aligned}$$

Pour la chaleur de combinaison du sulfate de manganèse, on aurait :

$$\begin{aligned} \alpha\text{SO}^4\text{Mn} &= \alpha\text{SO}^4\text{K}^2 - \theta \\ \alpha\text{SO}^4\text{Mn} &= 196^{\text{cal}} - 73^{\text{cal}},6 = 122^{\text{cal}},4 \dots \text{trouvé} = 121^{\text{cal}},8 \end{aligned}$$

Pour la chaleur de combinaison du carbonate de sodium, on aurait :

$$\begin{aligned} \alpha\text{CO}^3\text{Na}^2 &= \alpha\text{CO}^3\text{K}^2 - \theta \\ \alpha\text{CO}^3\text{Na}^2 &= 184^{\text{cal}},8 - 2 \times 4^{\text{cal}},6 = 175^{\text{cal}},6 \dots \text{trouvé} = 175^{\text{cal}},6 \end{aligned}$$

Pour la chaleur de combinaison du sulfate de nickel, on aurait :

$$\begin{aligned} \alpha\text{SO}^4\text{Ni} &= \alpha\text{SO}^4\text{K}^2 - \theta \\ \alpha\text{SO}^4\text{Ni} &= 196^{\text{cal}},0 - 108^{\text{cal}},0 = 88^{\text{cal}},0 \dots \text{trouvé} = 87^{\text{cal}},6 \end{aligned}$$

Pour la chaleur de combinaison du chlorure de cobalt, on aurait :

$$\begin{aligned} \alpha\text{Cl}^2\text{Co} &= 2 \times \alpha\text{ClK} - \theta \\ \alpha\text{Cl}^2\text{Co} &= 2 \times 100^{\text{cal}},8 - 106^{\text{cal}},8 = 94^{\text{cal}},8 \dots \text{trouvé} = 94^{\text{cal}},8 \end{aligned}$$

Pour la chaleur de combinaison de l'acétate de plomb, on aurait :

$$\begin{aligned} \alpha(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Pb} &= 2 \times \alpha\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{K} - \theta \\ \alpha(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Pb} &= 2 \times 95^{\text{cal}},6 - 123^{\text{cal}},2 = 68^{\text{cal}},0 \dots \text{trouvé} = 66^{\text{cal}},4 \text{ (1)}. \end{aligned}$$

Pour la chaleur de combinaison du formiate de sodium, on aurait :

$$\begin{aligned} \alpha\text{CHO}^2\text{Na} &= \alpha\text{CHO}^2\text{K} - \theta \\ \alpha\text{CHO}^2\text{Na} &= 95^{\text{cal}},7 - 4^{\text{cal}},6 = 91^{\text{cal}},1 \dots \text{trouvé} = 91^{\text{cal}},0 \end{aligned}$$

Pour la chaleur de combinaison du sulfure de calcium, on aurait :

$$\begin{aligned} \alpha\text{SCa} &= \alpha\text{SK}^2 - \theta \\ \alpha\text{SCa} &= 112^{\text{cal}},4 - 14^{\text{cal}} = 98^{\text{cal}},4 \dots \text{trouvé} = 98^{\text{cal}},0 \end{aligned}$$

(1) Cette différence doit tenir, sans aucun doute, à quelques erreurs commises dans la détermination de la chaleur de combinaison de l'acide acétique avec l'oxyde de plomb. Il est possible aussi que cette différence soit due à ce que le coefficient de dissociation de l'acétate de plomb dissous est plus fort que celui de l'acétate de potassium également dissous. (Voir à ce propos mon mémoire intitulé : *Sur la loi des constantes thermiques de substitution*, qui fait suite à la présente communication.) — (*Bull. Soc. chim.*, t. 39, p. 390).

Pour la chaleur de combinaison du formiate de zinc, on aurait :

$$c(\text{CHO}^2)^2\text{Zn} = 2 \times c\text{CHO}^2\text{K} - 6 \\ c(\text{CHO}^2)^2\text{Zn} = 2 \times 95^{\text{cal}},7 - 88^{\text{cal}},8 = 102^{\text{cal}},6 \dots \text{trouvé} = 96^{\text{cal}},6 \text{ (1)}.$$

Dans le tableau XVIII de MM. Thomsen et Berthelot, on trouve un certain nombre de sels dont les chaleurs de combinaison n'ont pas encore été déterminées (2).

Je vais compléter ce vide en donnant les chaleurs de combinaison théoriques que ces sels devraient avoir, et je suis persuadé que ces chaleurs seront exactement les mêmes que celles que l'on trouvera plus tard par l'expérience.

CHALEURS DE COMBINAISON THÉORIQUES :

	cal
Nitrate de fer (proto).	90,6
» nickel	84,2
» calcium	178,2
» cadmium.	86,8
» mercure.	50,2
Acétate de magnésium	176,6
» fer (proto).	89,6
» nickel.	83,2
» calcium	176,8
» cadmium.	85,8
» plomb.	68,0
» mercure.	49,2
Formiate de magnésium	176,8
» fer (proto).	89,8
» nickel.	83,4
» calcium	177,4
» cadminm	86,0
» cuivre.	82,4
» mercure.	49,4

Je pourrais, certes, multiplier ces exemples, mais cela serait tout à fait superflu. En faisant usage de ma formule générale et en suivant les indications que j'ai données, il sera facile de con-

(1) La chaleur de combinaison de l'acide formique avec l'oxyde de zinc doit être d'après ma loi presque égale à la chaleur de combinaison de l'acétate de zinc ($17^{\text{cal}},8$) et non pas $13^{\text{cal}},2$ comme l'indiquent MM. Thomsen et Berthelot, à moins que la différence entre le coefficient de dissociation du formiate de potassium dissous et du formiate de zinc dissous ne soit plus grande que la différence des coefficients de dissociation des deux acétates correspondants.

(2) Berthelot, *Mécanique chimique*, t. 1, p. 384.

trôler, de déterminer ou de prévoir les chaleurs de combinaison de *tous* les sels solubles.

Supposons que l'on veuille, par exemple, connaître les chaleurs de combinaison des sels solubles de didyme, de cérium, de lanthane, de gallium, etc. Il suffit pour cela de déterminer la chaleur de combinaison d'un sel soluble de ces divers métaux, pour arriver à l'aide de ma formule et de mon tableau à connaître, aussi exactement que si l'on employait le calorimètre, les chaleurs de combinaison de *tous* les sels solubles de ces métaux. Soit, par exemple, à déterminer les chaleurs de combinaison des sels de didyme, et supposons connue la chaleur de combinaison de son chlorure; nous aurons :

$$2 \times \circ \text{ ClK} - \circ \text{ Cl}^2 \text{ Di},$$

$2 \times 100^{\text{cal}},8 - \circ \text{ Cl}^2 \text{ Di} = x$; x sera donc la constante thermique des sels de didyme, et l'on aurait :

Pour la chaleur de combinaison du sulfate de didyme :

$$\circ \text{ SO}^1 \text{ Di} = \circ \text{ SO}^4 \text{ K}^2 - \theta,$$

$$\circ \text{ SO}^4 \text{ Di} = 196^{\text{cal}},0 - x.$$

Pour la chaleur de combinaison du nitrate :

$$\circ (\text{AzO}^3)^2 \text{ Di} = 2 \times \circ \text{ AzO}^3 \text{ K} - \theta,$$

$$\circ (\text{AzO}^3)^2 \text{ Di} = 2 \times 96^{\text{cal}},1 - x.$$

Dans un prochain mémoire, je montrerai d'autres relations numériques non moins importantes au point de vue de la thermo-chimie, non seulement entre les composés minéraux, mais aussi entre les combinaisons du carbone.

Sur la loi des constantes thermiques de substitution;
par M. D. TOMMASI.

Quelques savants m'ayant fait observer que ma loi se trouvait en défaut lorsqu'il s'agissait de calculer les chaleurs de combinaison des sels solubles formés par des acides faibles, je demanderai à la Société chimique la permission de répondre brièvement à ces objections par quelques exemples.

Parmi les acides, ceux qui sont réputés les plus faibles sont les acides sulfhydrique, cyanhydrique, carbonique, hypochloreux, picrique, phénique (phénol), auxquels on peut joindre l'acide formique. Or, il résulte que les chaleurs de combinaison du corps halogène avec le métal ou de l'acide avec la base, calculées d'après ma loi, sont sensiblement les mêmes que les chaleurs de

combinaison trouvées par expérience, pourvu que, toutefois, le composé existe réellement en solution et ne se trouve pas en partie dissocié. Soient d'abord les sulfures :

	Chaleurs	
	théoriques.	trouvées par expérience.
	cal	cal
Sulfure de sodium.	103,2	103,2
» d'ammonium.	56,2	56,8
» de lithium.	114,6	115,2
» de strontium.	106,4	106,0
» de calcium.	98,4	98,0

L'accord est ici complet entre la théorie et l'expérience ; mais peut-on déduire de là que les sulfures en dissolution ne se trouvent pas partiellement dissociés ? Certainement non, et cela ne prouve qu'une chose, c'est que le coefficient de dissociation du sulfure de potassium dissous (1) est à peu égal à celui des autres sulfures, et que, par suite, le rapport existant entre les chaleurs de combinaison de ces sulfures doit rester le même. Les légères différences que l'on observe entre les chaleurs de combinaison théoriques et les chaleurs de combinaison trouvées par expérience sont dues à ce que le coefficient de dissociation de ces sulfures dans l'eau n'est pas tout à fait identique.

Si les données expérimentales étaient exactes, on pourrait prédire que, parmi les sulfures solubles, celui qui se dissocie le moins, c'est le sulfure de lithium, et celui qui se dissocie le plus, c'est le sulfure d'ammonium.

CYANURES.

	Chaleurs	
	théoriques.	trouvées par expérience.
	cal	cal
Cyanure de sodium	60,1	60,1
» d'ammonium	36,6	36,1
» de mercure	—12,6	35,8

Le cyanure de mercure, comme l'on voit, présente une différence énorme entre sa chaleur de combinaison théorique et celle trouvée par expérience. Ce résultat est dû à ce que les

(1) Je rappellerai que les constantes thermiques de substitution ont été toutes déduites des composés solubles du potassium.

cyanures de potassium, de sodium et d'ammonium ont probablement le même coefficient de dissociation, tandis que celui du cyanure de mercure en diffère considérablement.

Tout le monde sait, en effet, combien la solution des cyanures alcalins est instable par rapport à celle du cyanure de mercure. Si le cyanure de potassium, en se dissolvant dans l'eau, ne se dissociait pas, sa chaleur de combinaison serait, d'après ma théorie, égale à environ $90^{\text{cal}},6$.

	Chaleurs	
	théoriques. cal	trouvées par expérience. cal
Carbonate de sodium.	175,6	175,6
» d'ammonium, ...	128,6	121,6

Le nombre $128^{\text{cal}},6$ représenterait, à proprement parler, la chaleur de combinaison du carbonate d'ammonium dissous, si ce sel ne se dissociait pas dans l'eau ; mais, comme sa solution renferme une certaine quantité d'acide carbonique et d'ammoniaque libres, il s'ensuit que la chaleur trouvée par expérience doit être et est, en effet, plus faible. Cela est tout à fait conforme avec les déterminations calorimétriques effectuées par M. Berthelot. En effet, d'après ce savant, les carbonates de potassium et de sodium se comporteraient comme des sels assez stables à l'égard de l'eau, tandis qu'une portion seulement de l'ammoniaque et de l'acide carbonique seraient à l'état de carbonate neutre véritable au sein de l'eau.

PHÉNATES.

	Chaleurs	
	théoriques. cal	trouvées par expérience. cal
Phénates de sodium	85,1	85,0
» d'ammonium	61,6	57,5
» de calcium	165,4	164,9

De ces trois phénates, celui qui doit avoir le plus grand coefficient de dissociation doit être le phénate d'ammonium, et c'est précisément ce que l'expérience démontre. Les anomalies thermiques, dit M. Berthelot, que l'on observe dans la formation du phénate d'ammoniaque paraissent dues à ce fait, que le sel est décomposé partiellement en présence de l'eau.

FORMIATES.

	Chaleurs	
	théoriques.	trouvées par expérience.
	cal	cal
Formiate de sodium.	91,1	91,0
» d'ammonium.	67,6	67,4
» de calcium.	177,4	177,4
» de strontium.	185,1	185,2
» de manganèse	117,8	116,2
» de zinc.	102,6	{ 96,8 (1) 101,8
» de plomb.	68,2	66,6

Ce serait le formiate de plomb qui, selon ma théorie, aurait le coefficient de dissociation le plus élevé, et le formiate de sodium le coefficient de dissociation le plus faible.

Quant aux hypochlorites et aux picrates, on ne peut établir aucune relation, car les données thermiques font complètement défaut.

Dans ce mémoire je n'ai fait qu'effleurer une question de la plus haute importance, à savoir : la relation qui doit exister entre les chaleurs de combinaison des sels solubles et leurs coefficients de dissociation. J'ai fait entrevoir tout le parti que l'on pouvait en tirer pour prédire non seulement si un sel, en se dissolvant dans l'eau, se dissociait ou non, mais encore comment on pouvait en quelque sorte en mesurer la dissociation. Je reviendrai d'ailleurs bientôt sur cette question.

En résumé, ma loi peut être considérée comme parfaitement exacte ; les quelques exceptions que l'on rencontre sont plutôt apparentes que réelles et ne font que l'affirmer davantage.

Recherches sur le passage des liqueurs alcooliques à travers les corps poreux (2^e mémoire); par M. H. GAL.

Dans une note récemment présentée à la Société chimique (Bull., t. 39, p. 6) j'ai démontré qu'un liquide alcoolique renfermé dans des vessies subissait bien plus souvent un abaissement qu'une élévation de concentration, et qu'en tout cas, lorsque celle-ci s'observait, ce n'était pas uniquement dans l'action réci-

(1) On avait trouvé d'abord pour la chaleur de combinaison du formiate de zinc dissous 96^{cal},8. Depuis on a repris cette détermination calorimétrique avec plus de soin et l'on a trouvé 101^{cal},8. Comme l'on voit, c'est le dernier chiffre qui se rapproche le plus de celui qui est indiqué par la loi.

proque du liquide et de la membrane l'un sur l'autre qu'il fallait en chercher la cause. En effet, les expériences que je venais de faire se trouvant, d'une part, en contradiction avec la plupart de celles que Scëmmering entreprit autrefois sur ce sujet, et qu'il publia dans les *Annales de l'Académie des sciences de Munich*, et d'autre part, ne pouvant mettre en doute les résultats auxquels était arrivé l'illustre anatomiste, j'avais naturellement été conduit à penser que la différence des résultats devait tenir à une différence dans les conditions extérieures d'expérimentation et qu'il me fallait précisément tenir compte de ce que Scëmmering avait négligé, l'état hygrométrique de l'air ambiant, la température, la pression.

Dans la première partie de ce travail, j'ai fait connaître quelques expériences dans lesquelles j'avais fait varier l'état hygrométrique du milieu où j'opérais et qui m'avaient donné des résultats tantôt conformes, tantôt contraires à ceux qu'avait obtenus Scëmmering, suivant que je maintenais l'alcool dans une atmosphère dépouillée ou chargée d'humidité.

Dans une seconde partie, j'examine si la température peut avoir une influence; si le phénomène change suivant que le liquide seul ou la vapeur seule du liquide est en contact avec la membrane; enfin quel rôle doit être attribué à la nature de la membrane.

1° *Influence de la température.* — Pour expérimenter par un froid considérable, il m'a été permis de mettre à profit les appareils disposés à la Morgue pour la congélation des cadavres. Grâce à l'obligeance de M. Besançon, chef de division à la préfecture, et de M. le professeur Brouardel, j'ai pu placer, dans des enceintes où la température est constamment maintenue à 10° au-dessous de zéro, quatre vessies contenant des liqueurs alcooliques à différents titres. Dans les quatre vessies, j'ai observé un affaiblissement considérable du titre. Ainsi le liquide pesant le 12 août 95°, ne pesait plus que 30° le 27 octobre. Dans le même espace de temps, le liquide pesant 88° tomba à 12° et le liquide qui était à 64° ne marqua plus que 10°. Dans la quatrième vessie, qui contenait primitivement de l'alcool à 75°, l'affaiblissement marcha avec plus de rapidité encore, si bien qu'à la fin elle ne contenait plus que de la glace.

D'un autre côté, dans une enceinte chauffée à 50° au-dessus de zéro je plaçai une autre vessie contenant de l'alcool à 48°. J'obtins

ainsi encore l'affaiblissement du titre alcoolique, et cela plus rapidement que dans l'enceinte froide ; l'évaporation de la liqueur fut beaucoup plus rapide. Ainsi, au bout de quinze jours, l'alcool placé dans l'enceinte chaude, et pesant 48°, n'a plus marqué que 22°, ce qui donne une perte moyenne de 1°,72 par jour, tandis que l'alcool placé dans l'enceinte froide n'a donné qu'un affaiblissement moyen de 0°,8. Dans l'enceinte chaude, l'évaporation enlevait 56 cc. de liquide par jour, tandis que dans l'enceinte froide la perte ne s'élevait qu'à 10 cc. environ.

On voit que la température seule, en variant de -10° à $+50^{\circ}$ n'a agi que sur la rapidité du phénomène sans en modifier le sens.

2° *Examen du cas où la membrane est exclusivement en contact avec le liquide ou avec sa vapeur.* — Dans les deux séries d'expériences qui précèdent, le phénomène qui se produit est complexe : à travers la membrane passent en effet, à la fois, le liquide et sa vapeur. J'ai cherché à me placer dans des conditions convenables pour étudier séparément le passage de l'un et de l'autre, afin d'examiner si les deux phénomènes marchaient dans le même sens ou en sens contraire. Pour cela, j'ai placé les liquides alcooliques à différents degrés dans des cristallisoirs munis d'une tubulure latérale. Parmi ces cristallisoirs, tous recouverts d'une membrane de vessie tendue, les uns ont été maintenus dans leur position normale, les autres ont été renversés de façon à ce que le liquide fût en contact avec la membrane.

Dans tous les cas, le titre du liquide s'est abaissé, et cela d'autant plus rapidement que l'atmosphère extérieure était plus humide. L'augmentation du degré alcoolique ne s'est produit que lorsque les appareils étaient placés dans un milieu où la vapeur d'eau était absorbée par la chaux vive.

3° *Influence de la nature de la membrane.* — Jusqu'ici, la membrane employée a toujours été de même nature. J'ai répété les expériences précédentes en remplaçant le diaphragme de vessie par un diaphragme plus mince, comme la baudruche, ou plus épais, comme le parchemin. Ainsi qu'on devait s'y attendre, le phénomène a toujours été le même, il n'a été modifié que dans sa rapidité. Par exemple : de l'alcool à 88° placé le 7 mai dans un vase recouvert d'une baudruche, ne pesait plus, le 9 août, que 1°.

Dans un vase recouvert d'une vessie, de l'alcool au même de-

gré que le précédent s'affaiblit avec beaucoup plus de lenteur et pèse encore 86°,7 le 9 août. Mais la marche du phénomène est bien nette et le 25 novembre, le titre s'est abaissé à 70°.

Dans les expériences où l'alcool était en contact avec la membrane, j'ai obtenu les résultats suivants :

1° Avec de la baudruche, un litre de liquide alcoolique à 56° a perdu tout son alcool dans l'espace de neuf jours ; du 5 au 13 juillet il s'est évaporé 720 cc de liqueur et il est resté 280 cc d'eau.

2° Avec une vessie, un litre d'alcool à 63° a mis 87 jours pour perdre neuf degrés. A ce moment le vase ne contenait plus assez de liquide pour pouvoir continuer l'expérience.

3° Avec du parchemin, la même quantité de liquide pesant 87°, n'a perdu que 7° dans un intervalle de trois mois.

Ainsi la rapidité du phénomène varie en raison inverse de l'épaisseur de la membrane.

En résumé, un liquide alcoolique en contact avec une membrane, au lieu de se concentrer, comme l'a écrit Sæmmering et comme on l'a enseigné partout depuis, tend à diminuer de degré ; il en est de même de sa vapeur. Ce dernier phénomène, qui peut paraître paradoxal, étant donnée la différence de densité des vapeurs d'alcool et d'eau, s'explique suffisamment : 1° si l'on considère la différence considérable qui existe entre les tensions des vapeurs aqueuses et des vapeurs alcooliques à égale température, et, 2° si l'on fait attention que, dans l'air, l'alcool rencontre un espace ne contenant pas trace de sa vapeur, tandis que l'eau trouve une atmosphère déjà plus ou moins saturée.

Dans un mémoire non publié que l'Académie de Toulouse a honoré d'une médaille d'argent, et qui m'a été communiqué par l'auteur, M. Bidaud, professeur à l'École vétérinaire de Toulouse, a décrit une longue série d'expériences qui l'ont toujours amené à des conclusions contraires à celles de Sæmmering. Dans toutes ses expériences, M. Bidaud a opéré à l'air libre, et dans aucune il n'a obtenu la concentration de l'alcool. Les résultats obtenus par ce savant sont une confirmation des miens. Il est probable, en effet, que M. Bidaud s'est toujours placé dans des conditions complètement différentes de celles de Sæmmering. Le degré hygrométrique de l'air ambiant joue, comme je l'ai démontré, un rôle prépondérant dans la marche du phénomène, et l'on peut, à l'air libre, observer suivant les circonstances une augmentation ou

une diminution du degré d'une liqueur alcoolique placée dans une membrane poreuse.

Sur les hydrates de chlore ; par M. E. MAUMENÉ (1).

La note de M. Ditte m'oblige à publier des expériences que j'ai faites depuis longtemps sur cette substance, dont la composition n'est pas régulière.

L'hydrate formé vers $+5^{\circ}$ à peu près, par le passage rapide d'un courant de chlore, est ordinairement d'une couleur pâle peu différente de celle de la solution. Si l'on comprime légèrement la matière cristalline, après égouttage dans un entonnoir entre des papiers à filtre, et si on la soumet à l'analyse, on trouve toujours un peu plus de 12 équivalents d'eau pour 1 de Cl.

Faraday a obtenu 10 équivalents ; je vais dire pourquoi tout à l'heure.

Si l'on enferme l'hydrate (égoutté, comprimé dans le papier), dont je viens de dire la formule, dans un tube courbé suivant l'indication de Faraday pour obtenir Cl liquéfié, on peut voir aisément dans la partie du tube voisine de ce liquide apparaître des cristaux beaucoup plus colorés que ceux de la solution et beaucoup moins lamelleux que les précédents. Ces cristaux se produisent et se conservent, tant que la solution déchlorée de la branche principale est assez chaude pour ne pas se prêter à une absorption du chlore. Leur composition varie. S'ils sont formés en présence d'un excès sensible de chlore liquéfié, ils offrent la composition $\text{Cl}(\text{HO})^4$. Mais s'ils sont voisins de la solution aqueuse et surtout si on les dissout dans le tube en faisant passer un peu de solution de la grande branche dans la petite et ayant soin de tenir la grande branche plus chaude, on peut les amener à se reproduire par un refroidissement léger et lent de la petite branche avec une composition variable, mais voisine de $\text{Cl}(\text{HO})^7$.

Ces trois résultats m'avaient été prédits par ma Théorie.

Le chlore peut s'unir, lorsqu'il est en présence d'un poids d'eau peu différent du sien, avec un poids égal ou 36. On réalise ces conditions dans la petite branche de l'appareil quand les cristaux prennent naissance au voisinage du chlore liquéfié. On obtient $\text{Cl}(\text{HO})^4$. Ces cristaux m'ont paru cubiques et tels que vient de les décrire M. Ditte.

(1) L'auteur se sert de la notation en équivalents.

Lorsqu'au contraire l'eau est en excès suffisant, le $\text{Cl}(\text{HO})^4$ s'unit avec un poids égal à $72 = 8\text{HO}$ et forme des cristaux encore octaédriques, mais orthorhombiques, dont les faces présentent des développements très inégaux. Ces cristaux, d'une teinte presque identique à celle de leur solution, contiennent 12HO ; il est même ordinaire d'obtenir 12,1 et 12,2 parce qu'il est très difficile de sécher ces corps, même avec la patience que le froid rend un peu pénible.

Enfin, comme ma Théorie l'indique, les deux hydrates $(\text{HO})^4$ et $(\text{HO})^{12}$ peuvent s'unir entre eux à poids égal toujours et il en résulte :

$$\begin{array}{r} \text{Cl}(\text{HO})^{12} \text{ uni avec } 2\text{Cl}(\text{HO})^4 \\ \hline 35,5 \quad 108 \qquad \qquad 35,5 \quad 36 \\ 143,5 \qquad \qquad \qquad 71,5 \times 2 = 143 \end{array}$$

Le composé ainsi formé est $\text{Cl}^3(\text{HO})^{30}$ ou $\text{Cl}(\text{HO})^{6,67}$

On comprend que l'analyse donne des nombres voisins de $(\text{HO})^7$

Les chimistes qui ont prêté quelque attention à ma Théorie comprendront sans peine comment Faraday a obtenu un mélange $(\text{HO})^{10}$; je crois inutile d'insister.

M. Ditte n'ayant donné aucun nombre, j'espère que la présente note pourra l'aider à achever son étude et j'attends avec une confiance absolue la confirmation des résultats qu'on vient de lire. — Ma Théorie n'a point reçu jusqu'à présent le plus léger démenti par une seule expérience exacte.

Lyon, 1^{er} mars 1883.

Sur les bromures ammoniacaux et les oxybromures de zinc; par M. G. ANDRÉ.

Les combinaisons du bromure de zinc avec l'ammoniaque et avec l'oxyde de zinc ont été peu étudiées jusqu'à présent.

La composition de la plupart des bromures ammoniacaux est analogue ou voisine de celle des chlorures ammoniacaux; mais les formules des oxybromures sont assez différentes de celles des oxychlorures correspondants.

Voici la description de quelques-uns de ces composés :

I. *Bromures ammoniacaux*. — 1. J'ai fait digérer à chaud de l'oxyde de zinc précipité dans une solution contenant du bromhydrate d'ammoniaque (100^{gr}) dissous dans 300 grammes d'eau. L'oxyde est plus lent à s'y dissoudre que dans le chlorhydrate d'ammoniaque et sa dissolution n'est complète qu'à l'ébullition.

J'en ai saturé la liqueur, j'ai filtré, et il s'est déposé au bout de peu de temps des mamelons formés de fines aiguilles.

Séché sur du papier, ce corps présente la composition suivante : $3\text{ZnBr}.3\text{AzH}^3.\text{HO}$.

	Trouvé	Calculé
Br.	60,52	60,37
Zn.	24,63	24,52
AzH^3	12,50-12,51	12,83

Ce corps s'altère rapidement au contact de l'eau, principalement quand on chauffe.

Chauffé dans un petit tube, il fond en dégageant de l'eau et du gaz ammoniac.

Je l'ai fait bouillir avec une grande quantité d'eau, j'ai jeté sur un filtre la masse blanche amorphe ainsi obtenue et je l'ai lavée avec de l'eau chaude jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de trouble par le nitrate d'argent : il ne reste que de l'oxyde de zinc, contrairement à ce qui arrive pour le chlorure ammoniacal correspondant, lequel donne un oxychlorure : $\text{ZnCl}.8\text{ZnO}.10\text{HO}$ (1).

Ce bromure ammoniacal, traité vers 200° en tube scellé par un excès d'eau, se décompose. Sur les parois du tube on voit des amas d'écaillés brillantes, très légères. Séchées et analysées, ces écaillés m'ont donné pour composition : $\text{ZnBr}.3\text{ZnO}.\text{AzH}^3.5\text{HO}$.

	Trouvé	Calculé
Br.	26,44	27,02
Zn.	43,63	43,91
AzH^3	5,76	5,74

Je reviendrai prochainement sur des décompositions analogues qu'éprouvent, en tube sellé, les chlorures ammoniacaux.

2. Il existe un bromure ammoniacal, à équivalents égaux, décrit par Rammelsberg (2) comme corps anhydre et obtenu en dissolvant le bromure dans l'ammoniaque chaude, puis soumettant le liquide ainsi obtenu à l'évaporation. Je n'ai pu obtenir un semblable composé qu'à l'état hydraté, lequel se rapproche de la formule $\text{ZnBr}.\text{AzH}^3.\text{HO}$.

J'ai constaté également qu'en dissolvant du bromure dans de l'ammoniaque non chauffée et en excès, puis évaporant la liqueur, il se forme un composé $3\text{ZnBr}.4\text{AzH}^3.2\text{HO}$.

En faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une

(1) *Comptes rendus*, t. 94, p. 1524.

(2) *Pogg. Ann.*, t. 55, p. 240.

solution concentrée de bromure de zinc jusqu'à redissolution du précipité cristallin d'abord formé, il se dépose, après évaporation, de fines aiguilles de la composition suivante : $3\text{ZnBr}.5\text{AzH}^3.\text{HO}$.

Ces divers composés sont, ainsi que le premier bromure ammoniacal que j'ai décrit, très altérables par l'eau, surtout à chaud.

3. J'ai préparé un autre bromure ammoniacal en opérant comme M. E. Divers (1) l'a indiqué pour obtenir la combinaison $2\text{ZnCl}.5\text{AzH}^3.2\text{HO}$: on dissout le bromure de zinc dans de l'ammoniaque bien refroidie et on fait passer dans le liquide ainsi obtenu et toujours refroidi, un courant de gaz ammoniac jusqu'à formation d'un précipité cristallin abondant.

On chauffe alors légèrement jusqu'à disparition totale du précipité. Il se dépose assez rapidement de volumineux cristaux très brillants ; ceux-ci se ternissent très vite sitôt qu'ils ne sont plus dans une atmosphère ammoniacale et ils se recouvrent d'une pellicule blanche en exhalant une forte odeur d'ammoniaque.

Chauffés dans un petit tube, ils fondent, en dégageant de l'ammoniaque, mais sans donner trace d'eau.

L'analyse, du reste, indique qu'ils sont anhydres et que leur composition est la même, moins l'eau, que celle du chlorure correspondant : $2\text{ZnBr}.5\text{AzH}^3$.

	Trouvé	Calculé
Br	50,84-51,0	51,61
Zn	21,28	20,98
AzH ³	27,46	27,41

Ils sont également très facilement décomposés par l'eau.

II. *Oxybromures*. — J'ai préparé un certain nombre d'oxybromures de zinc par des méthodes analogues à celles qui donnent les oxychlorures : les formules de ces deux genres de composés ne se correspondent pas.

1. En chauffant à l'ébullition une solution concentrée de bromure de zinc et en ajoutant peu à peu de l'oxyde en léger excès, il se forme, par refroidissement de la liqueur filtrée, de petites lamelles nacrées, facilement décomposables par l'eau et qui ont donné pour composition $\text{ZnBr}.4\text{ZnO}.13\text{HO}$. L'oxychlorure obtenu d'une façon analogue est amorphe et le rapport du chlorure de zinc à l'oxyde est comme 1 : 3.

(1) *Chem. News*, 18-13 et *Jahresb.* 1868-239.

2. On prépare un corps de composition voisine en précipitant une solution de bromure de zinc par une quantité insuffisante d'ammoniaque. Le composé amorphe ainsi obtenu a pour formule : ZnBr.4ZnO.19HO :

	Trouvé	Calculé
Br	17,93	17,95
Zn	35,98-35,73	36,47

L'oxychlorure correspondant a pour formule ZnCl.3ZnO.8HO .

3. Si, enfin, on traite une solution contenant 100 grammes de bromure de zinc et 30 grammes d'oxyde par une dissolution concentrée de bromhydrate d'ammoniaque jusqu'à dissolution totale de l'oxyde, il se dépose une poudre blanche très fine de la composition suivante : ZnBr.4ZnO.10HO , laquelle, lavée à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne troublent plus le nitrate d'argent, a fourni la formule : ZnBr.6ZnO.35HO . L'oxychlorure correspondant avait pour formule : ZnCl.4ZnO.11HO .

Ces deux derniers oxybromures renferment une petite quantité d'ammoniaque. (2 à 3 %.)

4. J'ai chauffé, en tube scellé, vers 200° pendant cinq heures, une solution concentrée de bromure de zinc mélangée d'oxyde, et j'ai obtenu sur les parois du tube de petits cristaux brillants (1) dont la formule est : ZnBr.5ZnO.6HO :

	Trouvé	Calculé
Br	21,67	21,68
Zn	52,51	52,84

Tous ces oxybromures sont décomposés par l'eau; ils se dissolvent dans la potasse et l'ammoniaque, mais plus difficilement que les oxychlorures, et surtout à l'ébullition.

**Sur les sels formés par l'acide glycolique;
par M. R. de FORCRAND.**

I. *Action de l'eau sur les glycolates alcalins neutres.* — La connaissance des chaleurs de formation des glycolates à l'état dissous et à l'état solide permet de considérer l'acide glycolique comme intermédiaire entre les acides acétique et oxalique, c'est-à-dire à la limite des acides forts et des acides faibles. Dans le but de confirmer ces premiers résultats, j'ai étudié l'effet de la dilution sur les glycolates alcalins neutres, les sels des acides fai-

(1) J'aurai l'occasion de revenir sur de semblables corps que j'ai obtenus, en tube scellé, avec du chlorure et de l'oxyde de zinc.

bles étant en grande partie décomposables par l'eau, tandis que ceux des acides forts résistent à peu près complètement à cette action (1).

J'ai opéré sur le glycolate de soude neutre.

Les chaleurs de dilution de la soude étant connues (2), j'ai dû mesurer préalablement celles de l'acide glycolique et celles du glycolate de soude.

Acide glycolique.

Composition des liqueurs primitives	Liqueurs finales	Chaleurs dégagées
$C^4H^4O^6 + 5,5 H^2O^2$	$C^4H^4O^6 + 110 H^2O^2$	— 0 cal, 273
— 11 —	—	— 0 ,144
— 22 —	—	— 0 ,088
— 44 —	—	— 0 ,045
— 88 —	—	— 0 ,022

En désignant par n le nombre de H^2O^2 primitivement unis à l'acide, on peut représenter ces résultats par la formule

$$Q = -0,012 - \frac{1,452}{n}$$

A partir de 18 à 20 H^2O^2 la formule plus simple

$$Q = -\frac{1,93}{n}$$

suffit; elle représente une hyperbole équilatère, ce qui indique que les quantités de chaleur absorbées sont inversement proportionnelles aux quantités d'eau primitivement unies à l'acide.

Glycolate de soude.

Composition des liqueurs primitives	Liqueurs finales	Chaleurs dégagées
$C^4H^3NaO^6 + 11 H^2O^2$	$C^4H^3NaO^6 + 220 H^2O^2$	— 0 cal, 890
— 22 —	—	— 0 ,626
— 44 —	—	— 0 ,317
— 88 —	—	— 0 ,087
— 110 —	—	— 0 ,047

La formule suivante représente assez bien le phénomène :

$$Q = +0,213 - \frac{33,652}{n + 19,515}$$

au delà de 110 H^2O^2 pour l'acide, et de 220 H^2O^2 pour le sel, une dilution plus grande ne produit plus aucun effet thermique appréciable.

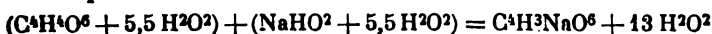
(1) *Essai de mécanique chimique de M. Berthelot*, t. 2, p. 196 et suiv.

(2) *Essai de mécanique chimique*, t. 1, p. 401.

Ces données étant acquises, on peut calculer la chaleur de formation du glycolate de soude neutre à une concentration quelconque, au moyende la formule générale indiquée par M. Berthelot:

$$N' - N = \Delta - (\delta + \delta') \quad (1)$$

Ainsi pour la réaction :



qui correspond presque à une dissolution saturée à froid de glycolate de soude, on aurait :

$$\begin{array}{llll} N' = +13^{\text{cal}},60 & \Delta = -0,82 & \delta = -0,27 & \delta' = +0,18 \\ \text{d'où} & N = +14^{\text{cal}},33. \end{array}$$

La différence entre ce nombre et $+13^{\text{cal}},60 (+0,73)$, est faible comme il arrive pour les sels des acides forts.

Ces résultats s'accordent donc avec les conclusions de mes premières expériences.

II. *Influence d'un excès d'acide.* — J'ai opéré d'abord en liqueurs étendues, puis en liqueurs concentrées.

1° En liqueurs étendues :

$C^4H^3NaO^6$ (1 ^{eq} = 1 lit) +	$2C^4H^4O^6$ (1 ^{eq} = 2lit) dégage	$+0^{\text{cal}},38$	Soit pour 1 équivalent
$C^4H^3NaO^6$ — +	$C^4H^4O^6$ — —	$+0,20$	
$C^4H^3NaO^6$ — +	$\frac{1}{2} C^4H^4O^6$ — —	$+0,14 + 0,28$	
$C^4H^3NaO^6$ — +	$\frac{1}{10} C^4H^4O^6$ — —	$+0,05 + 0,50$	

de même pour le sel ammoniacal



2° En liqueurs concentrées :

$C^4H^3NaO^6, 11H^2O^2 + \frac{1}{2} C^4H^4O^6, 11H^2O^2$	dégage	$+0^{\text{cal}},286$
Ce liquide étendu de son volume d'eau	— —	0,460
Le même liquide étendu de 2 fois son volume d'eau	— —	0,703
— 4 —	— —	0,922
— à 200 H^2O^2 —	— —	1,107
$C^4H^3NaO^6, 11H^2O^2 + C^4H^4O^6, 11H^2O^2$	— —	0,464
Ce liquide étendu de son volume d'eau	— —	0,578
— 2 fois —	— —	0,966
— 4 —	— —	1,114
— à 200 H^2O^2 —	— —	1,334
$C^4H^3NaO^6, 11H^2O^2 + 2C^4H^4O^6, 11H^2O^2$	— +	0,668
Ce liquide étendu de son volume d'eau	— —	0,713
— 2 fois —	— —	1,005
— 4 —	— —	1,268
— à 200 H^2O^2 —	— —	1,538

(1) *Essai de mécanique chimique*, t. 1, p. 55 et t. 2, p. 196 et suiv.

Ces nombres prouvent que l'acide glycolique peut former des glycolates acides même en liqueurs étendues. J'ai d'ailleurs isolé et décrit deux de ces composés. Ces sels acides deviennent plus stables à mesure que la concentration augmente, comme il arrive pour les combinaisons du même ordre (1). Les dégagements de chaleur obtenus en liqueurs concentrées sont, en effet, à peu près doubles des nombres trouvés en dissolutions étendues.

En outre, les résultats des dilutions successives permettent de contrôler ces premières déterminations. Ainsi, pour prendre un exemple, la chaleur dégagée dans la réaction



si la combinaison formée était complètement décomposée par une addition d'eau considérable, l'absorption serait

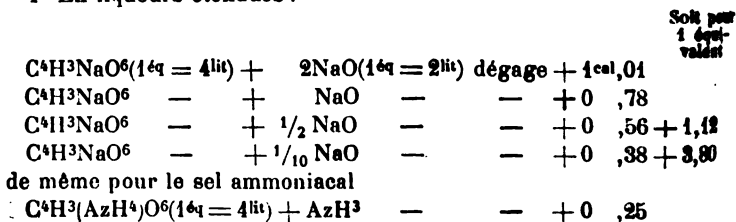
— 0^{cal},890 absorbé par la dilution de $\text{C}^4\text{H}^3\text{NaO}^6,11\text{H}^2\text{O}^2$
 — 0^{cal},144 — $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^6,11\text{H}^2\text{O}^2$
 — 0^{cal},464 du à la combinaison en liqueurs concentrées.

soit en tout — 1 cal,498

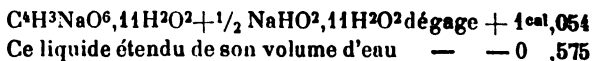
On trouve seulement $-1^{\text{st}},334$ (2). La différence $+0^{\text{cal}},164$ représente la chaleur dégagée en liqueurs étendues. On a trouvé directement $+0^{\text{cal}},200$, ce qui concorde sensiblement.

III. Influence d'un excès de base.

1° En liqueurs étendues :



2° En liqueurs concentrées :



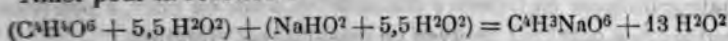
(1) Il n'est pas inutile de rappeler que la transformation du sel neutre en sel acide de soude dégage seulement $27^{\text{cal}},52 - 24,64 = + 2^{\text{cal}},88$ à l'état solide; ce qui explique que les dégagements de chaleur observés en dissolution sont toujours faibles.

(2) Ce nombre, étant déduit de quatre déterminations successives, est affecté des erreurs d'expériences correspondantes.

Ces données étant acquises, on peut calculer la chaleur de formation du glycolate de soude neutre à une concentration quelconque, au moyende la formule générale indiquée par M. Berthelot:

$$N' - N = \Delta - (\delta + \delta') (1)$$

Ainsi pour la réaction :



qui correspond presque à une dissolution saturée à froid de glycolate de soude, on aurait :

$$N' = +13^{cal},60 \quad \Delta = -0,82 \quad \delta = -0,27 \quad \delta' = +0,18$$

d'où $N = +14^{cal},33.$

La différence entre ce nombre et $+13^{cal},60 (+0,73)$, est faible comme il arrive pour les sels des acides forts.

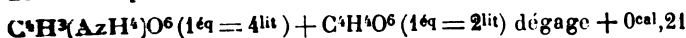
Ces résultats s'accordent donc avec les conclusions de mes premières expériences.

II. *Influence d'un excès d'acide.* — J'ai opéré d'abord en liqueurs étendues, puis en liqueurs concentrées.

1° En liqueurs étendues :

						Soit pour 1 équivalent
$C^2H^3NaO^6$ (1 ^{eq} = 1 lit)	+	$2C^2H^4O^6$ (1 ^{eq} = 2lit)	dégage	+	$0^{cal},38$	
$C^2H^3NaO^6$	—	+	$C^2H^4O^6$	—	+	$0,20$
$C^2H^3NaO^6$	—	+	$\frac{1}{2} C^2H^4O^6$	—	+	$0,14 + 0,28$
$C^2H^3NaO^6$	—	+	$\frac{1}{10} C^2H^4O^6$	—	+	$0,05 + 0,50$

de même pour le sel ammoniacal



2° En liqueurs concentrées :

$C^2H^3NaO^6, 11H^2O^2 + \frac{1}{2} C^2H^4O^6, 11H^2O^2$	dégage	+	$0^{cal},286$
Ce liquide étendu de son volume d'eau	—	—	$0,460$
Le même liquide étendu de 2 fois son volume d'eau	—	—	$0,703$
— 4 —	—	—	$0,922$
— à 200 H^2O^2 —	—	—	$1,107$
$C^2H^3NaO^6, 11H^2O^2 + C^2H^4O^6, 11H^2O^2$	—	—	$0,464$
Ce liquide étendu de son volume d'eau	—	—	$0,578$
— 2 fois —	—	—	$0,966$
— 4 —	—	—	$1,114$
— à 200 H^2O^2 —	—	—	$1,334$
$C^2H^3NaO^6, 14H^2O^2 + 2C^2H^4O^6, 11H^2O^2$	—	+	$0,668$
Ce liquide étendu de son volume d'eau	—	—	$0,713$
— 2 fois —	—	—	$1,005$
— 4 —	—	—	$1,268$
— à 200 H^2O^2 —	—	—	$1,538$

(1) *Essai de mécanique chimique*, t. 1, p. 55 et t. 2, p. 196 et suiv.

Ces nombres prouvent que l'acide glycolique peut former des glycolates acides même en liqueurs étendues. J'ai d'ailleurs isolé et décrit deux de ces composés. Ces sels acides deviennent plus stables à mesure que la concentration augmente, comme il arrive pour les combinaisons du même ordre (1). Les dégagements de chaleur obtenus en liqueurs concentrées sont, en effet, à peu près doubles des nombres trouvés en dissolutions étendues.

En outre, les résultats des dilutions successives permettent de contrôler ces premières déterminations. Ainsi, pour prendre un exemple, la chaleur dégagée dans la réaction



si la combinaison formée était complètement décomposée par une addition d'eau considérable, l'absorption serait

$$\begin{array}{rcl} - 0^{\text{cal}},890 & \text{absorbé par la dilution de } C^4H^3NaO^6,11H^2O^2 & \\ - 0 & ,144 & - C^4H^4O^6,11H^2O^2 \\ - 0 & ,464 & \text{du à la combinaison en liqueurs concentrées,} \end{array}$$

soit en tout $- 1^{\text{cal}},498$

On trouve seulement $- 1^{\text{cal}},334$ (2). La différence $+ 0^{\text{cal}},164$ représente la chaleur dégagée en liqueurs étendues. On a trouvé directement $+ 0^{\text{cal}},200$, ce qui concorde sensiblement.

III. Influence d'un excès de base.

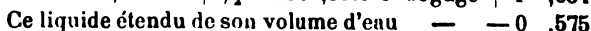
1° En liqueurs étendues :

$C^4H^3NaO^6(1^{\text{li}} = 4^{\text{lit}}) +$	$2NaO(1^{\text{li}} = 2^{\text{lit}})$	dégage	$+ 1^{\text{cal}},01$	
$C^4H^3NaO^6$	$- + NaO$	$-$	$+ 0$	$,78$
$C^4H^3NaO^6$	$- + \frac{1}{2} NaO$	$-$	$+ 0$	$,56 + 1,12$
$C^4H^3NaO^6$	$- + \frac{1}{10} NaO$	$-$	$+ 0$	$,38 + 3,80$

de même pour le sel ammoniacal



2° En liqueurs concentrées :



(1) Il n'est pas inutile de rappeler que la transformation du sel neutre en sel acide de soude dégage seulement $27^{\text{cal}},52 - 24,64 = + 2^{\text{cal}},88$ à l'état solide; ce qui explique que les dégagements de chaleur observés en dissolution sont toujours faibles.

(2) Ce nombre, étant déduit de quatre déterminations successives, est affecté des erreurs d'expériences correspondantes.

J'ai repris cette étude avec une essence préparée par moi-même et voici les résultats très différents auxquels j'arrive.

L'essence de *racines* est un liquide mobile à odeur d'angélique beaucoup moins fine que celle de l'essence de *semences*. Elle est incolore lorsqu'elle vient d'être distillée, mais jaunit avec le temps à la lumière. Sa densité à 0° est 0,875. Elle absorbe l'oxygène et se résinifie lentement sans se colorer.

Cette essence, fractionnée à la pression normale, donne sur 100 grammes de matière :

1°	163-167....	50 grammes
2°	167-175	} .. 25 grammes
3°	175-280	
4°	280-330	
5°	une partie semi-liquide distillant difficilement.	

Si l'on veut fractionner l'une quelconque de ces parties, on remarque que le point d'ébullition le plus haut, obtenu tout d'abord, est très vite dépassé.

L'ébullition *seule* polymérise donc l'essence. Cependant une action plus intense de la chaleur dédouble ces polymères en produits plus légers non étudiés. On peut se rappeler l'action de la chaleur sur la résine de térébenthine.

Le sodium exerce une action polymérisante encore plus active. Pour isoler le corps constituant l'essence sans le modifier moléculairement, j'ai dû recourir à l'emploi du vide, puis à une rectification dans le vide sur des traces de sodium.

On obtient alors du premier jet 75 % d'un corps liquide très mobile, incolore, inaltérable à la lumière, à odeur légèrement poivrée, bouillant à 166° (thermomètre plongeant entièrement dans la vapeur) et répondant à la composition d'un isomère du térébenthène $C^{10}H^{16}$. Densité à 0° = 0,870.

Ce terpène est dextrogyre. La déviation absolue pour une épaisseur de 200 millimètres est de $+5^{\circ}39'$. Chauffé pendant 30 jours à 100° en tube scellé, il jaunit légèrement, devient moins mobile et son odeur poivrée s'accroît.

La déviation absolue tombe à $+4^{\circ}1'$. Dans ces conditions de température, il est donc peu altérable et je dois ajouter que le térébenthène ordinaire, chauffé également à 100°, en tube scellé, pendant le même temps (30 jours) n'a pas varié d'une minute (') dans ses propriétés optiques.

A 160° ce carbure perd en quelques heures sa fluidité, surtout

en présence du sodium, comme il est dit plus haut. Ce terpène fournit un monochlorhydrate liquide, sans qu'il y ait précipitation de monochlorhydrate solide, même après deux mois de préparation ou un abaissement de température de -20° pendant une journée. Je propose de nommer ce terpène β -*térébangélène* pour le distinguer de son isomère extrait de l'essence de *semences*.

De ces faits, je conclus que l'essence d'angélique de *racines* est composée d'un seul carbure terpénique mélangé, dans l'essence du commerce, avec ses divers polymères. Ces derniers ayant pris naissance par l'action *seule* de la chaleur pendant la distillation des racines à la vapeur d'eau. La quantité de ces corps polymères augmente avec le temps; une essence vieille de deux ans s'épaissit même en vases clos, mais au contact de la lumière.

Je rappellerai, pour établir le parallèle, que l'essence de *semences* (1) est également composée d'un carbure unique, le *térébangélène*, bouillant à 175° beaucoup plus altérable par la chaleur que son isomère de l'essence de *racines*.

Je conclus, en outre, à la non-existence des deux terpènes 158° et $171-175^{\circ}$ signalés par MM. Beilstein et Wiegand. Ce ne seraient que des mélanges des polymères du carbure 166° , altéré par le sodium et une ébullition prolongée pendant le fractionnement à la pression normale, comme je viens de le montrer.

Quant à la présence du carbure 158° , deux suppositions peuvent être faites: ou bien ce corps est de l'essence de *térébenthine* ajoutée par le fabricant pendant la distillation de la plante avec la vapeur d'eau, comme cela se fait trop souvent; ou bien ce corps provient du dédoublement des polymères sous l'influence prolongée de la chaleur pendant le fractionnement.

On peut objecter cependant que le terpène 158° ne donne pas de monochlorhydrate solide, ce qui pourrait à la rigueur le différencier du *térébenthène* ordinaire. Ce ne serait pas, selon moi, une preuve suffisante; car la modification solide est soluble dans son isomère liquide et en petite quantité elle peut échapper aux recherches. D'ailleurs ne sait-on pas que lorsqu'on ne prend point la précaution de refroidir le carbure pendant le passage du gaz chlorhydrique, c'est la variété liquide qui domine.

Enfin MM. Beilstein et Wiegand disent avoir préparé un monochlorhydrate solide avec le carbure $171-175^{\circ}$; je n'en trouve pas

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 37, p. 107. A ce propos, je rectifie une erreur typographique. On doit lire (p. 109) densité à $0^{\circ} = 0,873$ au lieu de 0,833.

traces avec le β -térébangélène (166°) même après deux mois de préparation ou un abaissement de température à -20° .

Ce travail a été fait au laboratoire de chimie minérale au Collège de France.

Notes sur l'industrie de la soude;
par **M. A. SCHEURER-KESTNER.**

**I. — DÉPERDITION DU SODIUM DANS LA FABRICATION
PAR LE PROCÉDÉ LE BLANC.**

J'ai démontré, il y a onze ans (1), que les pertes de sodium éprouvées pendant la fabrication de la soude par le procédé Le Blanc sont proportionnelles à la quantité du calcaire employé pour la préparation de la soude brute; que l'augmentation du calcaire est accompagnée d'une diminution du rendement, et que le fabricant a le plus grand intérêt à ne faire entrer dans les mélanges que la moindre quantité de cette substance, la limite étant déterminée par la qualité des produits finaux. On sait, en effet, que la blancheur du sel de soude obtenu (je ne parle ici que du sel appelé caustique) est dépendante de l'excès de calcaire employé dans le mélange de la soude brute, et qu'en en diminuant la proportion outre mesure, le sel obtenu prend facilement des colorations diverses lorsqu'on l'expose à l'air.

En faisant connaître les faits qui précèdent, j'émis l'hypothèse de la formation probable d'un sel double composé de carbonates de calcium et de sodium, sel double peu soluble, dont la présence dans les marcs de soude donnait lieu à la perte constatée du sodium.

Depuis cette époque, M. Jurisch (2), en étudiant la caustification des dissolutions de carbonate de sodium, confirma mes propres recherches sur ce sujet et admit la formation d'un composé sodico-calcique insoluble, et MM. Watson Smith (3) et W.-F. Liddle (4) arrivèrent à la même conclusion, en cherchant à déterminer la nature de ce composé sans qu'il leur fût possible d'atteindre ce résultat. La découverte en est due à M. Reide-meister, directeur de la fabrique Hermania, à Schœnebeck (Prusse), où ce corps fut rencontré en beaux cristaux dans les bassins de

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, séance du 4 novembre 1872.

(2) *Chemische Industrie*, 1880, p. 377.

(3) *Chemical News*, II, p. 244. — 1880.

(4) *Chemical News*, t. 43, p. 7. — 1880.

dépôt des liquides provenant de la lixiviation de la soude brute, dans les conduites et les pompes de ces bassins, dans les appareils servant à carbonater les dissolutions alcalines.

M. Rammelsberg (1) auquel M. Reidemeister envoya ces cristaux les reconnut pour de la Gay-Lussite $\text{Na}^2\text{CO}^3 + \text{Ca CO}^3 + 5\text{aq}$ renfermant :

Na^2CO^3	35,8
Ca CO^3	33,8
Eau	30,4
	100,0

Les cristaux ramassés dans les réservoirs destinés à recevoir les liqueurs des bacs de lixiviation sont très impurs; il est difficile de les séparer d'une gangue qui les emprisonne et qui est composée de toutes les impuretés que ces liqueurs tenaient en suspension.

Mais M. Reidemeister en a recueilli de très beaux sur les parois des chaudières dans lesquelles ces liquides, éclaircis par le dépôt, étaient concentrés lentement avant leur évaporation par de la chaleur perdue et pendant un long espace de temps. Comme ces liquides sont très pauvres en calcium (4 litre en renferme que 0^{re},080 de chaux) et qu'une partie seulement de cette substance s'en sépare sous forme de Gay-Lussite, il faut que les chaudières de concentration reçoivent pendant longtemps de grandes quantités de lessives avant qu'il s'y forme une cristallisation appréciable.

M. Rammelsberg, en publiant ses analyses des produits recueillis par M. Reidemeister, fait la remarque suivante :

« Il y a cinquante ans que Bauer (*Pogg. Ann.* 24, 368 [1832]) trouva qu'en refroidissant jusque vers 0°, une dissolution de carbonate de sodium (sans doute impure), il s'était formé des cristaux du sel double; preuve que le carbonate de calcium est, dans certaines conditions, soluble dans la dissolution du carbonate de sodium. »

« Une observation analogue vient donc d'être faite par M. Reidemeister dans une usine qui fabrique la soude. Les cristaux se déposent sur les parois des vaisseaux qui contiennent les liquides, en même temps que de l'oxyde ferrique, du sulfure de fer, du carbonate de calcium, de la silice et de l'alumine; les

(1) *Monatsberichte der Kön. Akademie. Berlin*, octobre 1880.

cristaux sont eux-mêmes colorés par ces substances, mais bien formés. Leur dissolution est souvent jaunâtre et renferme des traces de sulfure et d'hyposulfite alcalin. Des cristaux incolores, mais plus petits, se rencontrent dans les colonnes de carbonation, dans lesquelles un courant d'acide carbonique chaud traverse la liqueur alcaline. »

« Sans doute, ces cristaux ont dû être observés ailleurs qu'à l'usine d'Hermania, mais ils ont été confondus avec du carbonate de calcium, quoique M. Scheurer-Kestner ait émis l'opinion que les pertes de sodium éprouvées pendant la fabrication pouvaient avoir pour cause la formation de la Gay-Lussite. »

M. Reidemeister a fait des essais dans le but de savoir dans quelles conditions se forme la Gay-Lussite des fabricants de soude. Cette substance est à peu près insoluble dans une liqueur faite de toutes pièces et renfermant du carbonate et de l'hydrate de sodium dans les proportions de la lessive. Elle se dissout lentement dans l'eau froide, plus vite dans l'eau chaude. Les cristaux deviennent d'abord opaques, tandis que du carbonate de sodium entre en dissolution. On n'a pas réussi à obtenir une dissolution complète dans l'eau.

La substance insoluble ou peu soluble qui retient du sodium, soit dans les marcs de soude, soit dans le dépôt provenant de la caustification du carbonate, semble se conduire de la même manière. En effet, le sodium qu'ils renferment entre peu à peu en dissolution lorsqu'on les laisse pendant quelque temps en contact avec de l'eau froide, ou pendant quelques heures avec de l'eau bouillante.

M. Reidemeister pense que la Gay-Lussite se forme non seulement dans les bacs de lixiviation, mais aussi à l'état anhydre dans les pains de soude pendant la fusion. Il s'appuie sur d'anciennes expériences de H. Rose (1854) qui, en étudiant la Gay-Lussite naturelle, a remarqué qu'un simple mélange des deux carbonates fondu au rouge sombre sans perte d'acide carbonique se conduit en présence de l'eau comme la Gay-Lussite elle-même. Et, partant de là, il fait remarquer que la soude surchauffée doit sans doute à la présence de la Gay-Lussite, la difficulté avec laquelle elle se dissout. Je ne peux pas, sous ce rapport, me ranger à l'opinion de M. Reidemeister, la soude surchauffée ne renfermant plus de carbonate de calcium. Il n'est, du reste, pas besoin de chercher ailleurs que dans la formation

par voie humide de ce composé, sa présence dans les marcs de soude, quand on voit à quel point le carbonate de calcium, accompagné de son excès de chaux, relie le carbonate alcalin lorsqu'on caustifie ce dernier. Quant à la résistance plus grande opposée à l'action dissolvante de l'eau par la soude trop chauffée, il faut l'attribuer à la moins grande porosité de la matière surchauffée. L'opinion de M. Reidemeister me paraît plus justifiée quand il dit :

« La combinaison $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + 5 \text{ aq}$ qui, dans certaines conditions se sépare à l'état cristallisé des liquides industriels, doit se rencontrer dans les marcs de soude et dans les dépôts de la caustification ; seulement son état de division empêche de la distinguer ; sa formation est une des causes de déperdition du sodium. Et comme il a été observé par M. Jurisch que les pertes pendant la caustification sont d'autant plus grandes que les liquides caustifiés sont plus concentrés, on peut admettre que pendant la lixiviation de la soude brute, la formation de la Gay-Lussite due à l'action de la chaux sur la dissolution a lieu surtout quand celle-ci est concentrée. »

II. — PRÉSENCE DU VANADIUM, DU FLUOR ET DU PHOSPHORE DANS LES LESSIVES DE LA SOUDE BRUTE.

En 1864, M. Rammelsberg a signalé dans la lessive de la soude brute la présence du vanadium et d'un phosphato de sodium nouveau (1). Des cristaux jaunes et rouges provenant d'eaux-mères de la cristallisation du carbonate de sodium lui ayant été remis par la fabrique Schoeninger, il put y constater la présence de ces deux corps, mais la quantité dont il disposait n'était pas assez grande pour qu'il put séparer les cristaux de leur gangue. Dissous dans l'eau et recristallisés, ils fournirent des cristaux incolores de phosphate trisodique $\text{Na}_3\text{PhO}_4 + 10 \text{ aq}$ renfermant deux molécules d'eau de moins que le phosphate trisodique de Graham et cristallisant dans une forme différente. Ils étaient constamment souillés de traces de vanadium.

Peu de temps après, M. Baumgarten (2) publia une brochure sur la présence du vanadium dans la soude caustique du commerce. Il eut affaire aux mêmes cristaux que M. Rammelsberg, et il y constata la présence d'environ 2 pour 100 de fluor. La

(1) *Monatsberichte der K. Akademie zu Berlin.*

(2) *Göttingen, 1865.*

présence de ce corps fut confirmée l'année suivante par M. Rammelsberg dans les cristaux mis précédemment à sa disposition. La formule du composé de M. Baumgarten est



tandis que M. Rammelsberg n'a trouvé que 18 d'eau dans des cristaux qui provenaient des eaux-mères rouges de la fabrication du carbonate de sodium et de la soude caustique, et dont la recristallisation avait séparé d'un côté les cristaux incolores du fluophosphate, et de l'autre côté des octaèdres jaunes et rouges renfermant du vanadium. Les cristaux rouges se dissolvent dans l'eau en laissant un léger dépôt de sulfure de fer; la dissolution est incolore et donne avec les sels d'argent un précipité jaune renfermant du phosphore et du vanadium, et des traces de chlore et de soufre. Les cristaux jaunes ne se distinguent des précédents que par la présence d'une moindre quantité de résidu insoluble. Leur analyse a donné les nombres suivants :

	Cristaux rouges	Cristaux blancs
Chlore.	1,16	0,44
Fluor	2,96	2,94
Soufre.	0,76	0,23
Acide sulfurique	—	0,41
Acide carbonique.	0,66	—
Silice	2,87	2,50
Acide phosphorique.	18,45	17,59
Acide vanadique	1,20	1,28
Soude	29,25	29,35
Eau	45,25	47,66
	<u>102,86</u>	<u>102,40</u>

En retranchant de ces nombres les impuretés et la silice, on trouve que les cristaux analysés ont, comme les précédents, pour formule : $\text{NaFl} + 2\text{Na}^2\text{PO}^4 + 18\text{aq}$. Ils doivent leur couleur, non au vanadium, mais aux sulfures de fer et de sodium. En les chauffant à une douce chaleur, ils blanchissent. M. Rammelsberg a reproduit cette substance en dissolvant dans une liqueur alcaline un mélange convenable des trois corps qui la composent.

Parmi les matières premières qui servent à la fabrication de la soude brute, le calcaire et la houille peuvent seuls fournir le vanadium et le phosphore, dont sont exempts le sel marin et l'acide sulfurique. Quant au fluor, on ne pourra déterminer son origine que lorsque sa présence ou son absence auront été constatées dans ces deux matières premières.

III.—PRÉPARATION DE LA SOUDE CAUSTIQUE.—CAUSE DES DÉPÉDITIONS DU SODIUM.

Le travail que j'ai publié, en 1872 (1), sur la déperdition du sodium pendant la fabrication de la soude par le procédé Le Blanc, renfermait une expérience concernant les pertes éprouvées pendant la préparation de la soude caustique. J'ai comparé, en effet, la réaction qui s'opère au sein des bacs de lixiviation de la soude brute à celle qui se produit pendant la préparation de la soude caustique, et j'ai démontré qu'il se forme dans les deux cas un composé peu soluble ou insoluble renfermant du sodium et du calcium *probablement à l'état de carbonate*.

De nouvelles expériences ont été entreprises sur ce même sujet depuis quelques années, ainsi que sur les meilleures conditions de la préparation de la soude caustique obtenue par double décomposition.

M. K.-W. Jurisch (2) a donné le résultat de trois analyses faites sur le dépôt pâteux de carbonate de calcium, obtenu dans une fabrique anglaise; il y a trouvé :

	Avril	Mai	Juin
Eau	44.56	43.34	46.38
Carbonate de calcium	43.00	40.73	35.88
Hydrate de calcium	11.22	7.77	1.52
Carbonate de calcium et de sodium. } HNaCaO ²	0.95	7.68	10.46
Hydrate de sodium	0.20	0.30	3.00
	99.93	99.82	97.25
Oxyde ferrique	—	—	2.11
			99.36
CaO total (3).	32.94	32.76	26.88
Na ² O total (3).	0.46	2.55	5.53
H ² O total.	17.42	46.02	48.41

Ces analyses présentent ce caractère remarquable (qui n'a pas été relevé par leur auteur) que la déperdition de sodium est beaucoup moins grande lorsqu'on a employé un grand excès de chaux. C'est un fait contraire à ce que la pratique a mis en lumière.

(1) *Loco citato*.

(2) *Chemische Industrie*, 1880, p. 377.

(3) J'ai dû rectifier les nombres donnés par M. Jurisch, son calcul étant sans doute erroné.

M. Jurisch affirme que les déperditions de sodium, par suite de la formation de *chaux sodée*, sont d'autant plus importantes que les liquides destinés à la caustification ont été moins dilués. Selon cet auteur, on ne doit, dans aucun cas, dépasser la densité de 1,100 correspondant à 14° Baumé.

Il est à remarquer, du reste, qu'à la pression barométrique, il est impossible de caustifier complètement des liquides plus denses que ceux-là. A partir de 15° Baumé la réaction est incomplète, et au-dessus de cette densité, l'inversion de la réaction se produit et augmente progressivement jusqu'à devenir la réaction principale.

Avec de la soude caustique à 38° Baumé, la réaction inverse est complète : le carbonate de calcium est transformé en chaux caustique, tandis que la soude caustique se carbonate.

On a cherché depuis bien longtemps à obtenir de la soude caustique concentrée par la décomposition immédiate du carbonate de sodium par l'hydrate de calcium ; car l'obligation de diluer les liquides pour leur caustification entraîne une énorme consommation de combustible, lorsqu'il faut concentrer le liquide pour le transformer en soude caustique solide.

D'après M. Jurisch, pour produire une tonne de soude caustique solide à 70 pour 100 de NaOH, il faut évaporer près de 16 tonnes d'eau, qui exigent 3 à 4 tonnes de combustible. D'après mes propres calculs, la quantité de 16 tonnes d'eau serait exagérée. M. Jurisch part d'un liquide qui ne renferme que 55 grammes de Na²O par litre et d'une densité de 1,06. D'après lui, le barbotage de la vapeur dans le liquide ferait tomber la densité de 1,10 à 1,06 ou 1,08. Or, en partant de la densité de 1,10, il est très facile d'obtenir une dissolution de soude caustique renfermant 75 grammes de Na²O par litre et ayant une densité de 1,09 et même 1,10; il suffit pour cela de forcer la densité du liquide primitif employé et de laver le dépôt calcaire par décantation et par un système méthodique, comme cela se pratique dans la fabrique de produits chimiques de Thann depuis l'année 1867. A cet effet, on emploie, pour la préparation de la soude caustique, des cylindres en tôle placés verticalement, et au nombre de 6 ; ces cylindres sont pourvus d'agitateurs. Le liquide destiné à la caustification est introduit dans l'un des cylindres, le seul qui soit vide ; il a de 28° à 30° Baumé ; on l'affaiblit au moyen des eaux de lavage du cylindre précédent, qui lui-même a reçu et

recevra successivement les eaux de lavage des cylindres dans lesquels les opérations précédentes ont été faites. Par ce procédé, on obtient, comme je l'ai dit, et sans difficultés, de la soude caustique de 1,10 de densité. Seulement ce lavage méthodique n'est possible qu'en se servant d'une pompe pour pomper les eaux de lavage; il n'est pas possible, vu la consistance du dépôt calcaire, de lixivier par déplacement, comme on le fait pour la soude brute. A Thann, on fait usage d'une pompe spéciale, d'une construction particulière, et qui sert non seulement à faire passer les eaux de lavage sur les différents cylindres, mais aussi à enlever les dépôts et à les faire arriver sur des filtres en grès où ils s'égouttent. Lorsqu'ils sont égouttés, ils rentrent dans la fabrication de la soude brute.

Quant à la quantité de combustible, évaluée par M. Jurisch à 3 ou 4 tonnes par tonne de soude caustique solide, elle est probablement plus près de la vérité; car il paraît hors de proportion de compter, comme il le fait, une évaporation de 4 à 5 litres d'eau par kilogramme de combustible.

M. Parnell (1) a indiqué, il y a quelques années, un mode de procéder qui permet de caustifier des liquides ayant 1,160 jusqu'à 1,180 de densité (20 à 22 degrés Baumé). Dans ces conditions, il se forme très peu de sel sodico-calcaire insoluble et le rendement s'en trouve amélioré. La réaction a lieu à une température de 140 à 145°C, et sous la pression de la vapeur d'eau (environ 4 kilogrammes). Pendant l'opération, qui dure quatre heures, la densité de la dissolution tombe de 0,06, de sorte qu'elle fournit de la soude caustique à 20 degrés Baumé, renfermant de 100 à 115 grainnes de NaO^2 par litre, dont 90 à 92 pour 100 existent à l'état caustique.

L'appareil construit par M. Parnell fournit, par semaine de six jours, 70 tonnes de soude caustique solide produite par trente-cinq opérations.

Un échantillon du dépôt calcaire, prélevé en juillet 1879, dans l'usine de Widnes, où le procédé de M. Parnell a été installé, a donné à l'analyse les nombres suivants :

Carbonate de calcium	43,60
Chaux caustique.	2,52
Soude (Na_2O)	0,43
Eau et impuretés	53,45
	100,00

(1) *Brevet anglais*, n° 4144, 7 novembre 1877.

L'emploi de ce procédé présente l'inconvénient d'une production assez considérable de sels de soude de faible degré qu'on est obligé de pêcher dans les dissolutions, à mesure qu'ils s'en précipitent pendant la concentration. L'abondance de ces sels provient de l'incomplète caustification qui ne dépasse guère 92 à 95 pour 100 du sodium.

La formation du composé insoluble sodico-calcaïque dans la décomposition du carbonate de sodium par la chaux a lieu naturellement pendant la dissolution de la soude brute dans l'eau; car la même réaction donne lieu à la production de l'hydrate de sodium dans la lixiviation. C'est une observation que j'ai faite en 1872 (1). A la même époque, j'ai reconnu que par l'ébullition du carbonate de calcium fraîchement précipité dans une dissolution sodique, il ne se forme pas de composé sodique insoluble. Ces faits ont été confirmés par MM. Watson Smith et W.-T. Liddle (2) dans le cours des recherches qu'ils ont faites dans le but de déterminer la composition du produit sodique insoluble existant dans les marcs de soude. Ces chimistes réussirent à préparer ce produit en employant le procédé suivant :

Une dissolution de concentration moyenne de carbonate de sodium est mélangée avec son triple volume d'eau de chaux limpide. Le mélange est soumis à l'ébullition. Il se forme un précipité floconneux qui ne tarde pas à devenir cristallin. Ce précipité, examiné au microscope, est homogène; à l'analyse, on y trouve du calcium, du sodium et de l'acide carbonique. Ses propriétés sont celles de la Gay-Lussite.

Il résulte des recherches qui précèdent, que la substance renfermant du sodium à l'état insoluble ou très peu soluble est, dans les dépôts qui se forment pendant la fabrication de la soude caustique, la même que dans les marcs de soude.

L'existence de ce corps permet de s'expliquer pourquoi les rendements de la soude brute s'amoindrissent à mesure qu'on augmente le calcaire dans les mélanges, c'est-à-dire la chaux dans les marcs.

Telles sont les conclusions que MM. Watson Smith et Liddle ont tirées de leurs intéressantes expériences.

(1) *Loco citato*.

(2) *Chemical News*, t. 43, p. 7.

IV. — D'UN EMPLOI PLUS AVANTAGEUX DU COMBUSTIBLE (1).

Dans un mémoire présenté récemment par M. Weldon, à la Société de chimie industrielle de Londres, il conseille aux fabricants de soude anglais qui, dit-il, sont si éprouvés depuis quelques années, et dont huit ont fermé leurs établissements dans les environs de Newcastle seulement, de chercher le relèvement de leur industrie en s'appliquant à tirer un meilleur parti des résidus de pyrite et de soude et à établir dans leurs usines un nouveau mode de chauffage. Cette idée lui a été suggérée par ce qui se fait déjà en Angleterre dans d'autres industries. Le nouveau procédé de chauffage repose sur la possibilité de transformer en ammoniacque l'azote qui se trouve dans toutes les houilles ; et l'avantage qui résulterait, au point de vue économique, de la production d'un corps dont la valeur est si considérable. En France, l'ammoniacque a été recueillie des fours à coke depuis plusieurs années par le système de M. Carvès, notamment à Tamaris, Terre-Noire et Bessèges; tout récemment des fours à coke du système Carvès ont été construits en Angleterre, dans le Durham. Ce système exige l'emploi de fours spéciaux ; mais un ingénieur anglais, M. John Jameson vient de trouver le moyen d'appliquer la condensation de l'ammoniacque aux fours ordinaires et moyennant une dépense légère. Sa méthode est appliquée dans les usines de M. Hugh Lee Pattinson, à Felling, avec un plein succès. L'opération se fait à une température relativement peu élevée; le combustible employé produit par tonne 11 gallons d'huile, 6 kilogrammes de sulfate d'ammoniacque et 12 à 15000 pieds cubes de gaz combustible. La qualité du coke n'a pas souffert de la condensation et la dépense de l'installation n'excède pas 30 livres sterling (750 francs) par four.

En même temps, on a entrepris en Écosse l'essai de la condensation des gaz des hauts fourneaux. M. William Ferrie, qui est le promoteur de cette innovation, l'a introduite dans l'usine de la maison William Baird et Cie. Deux des hauts fourneaux des établissements métallurgiques de Garthserrie ont été pourvus d'appareils de condensation et les quatorze autres hauts fourneaux de cette Compagnie sont en train d'être modifiés dans le même sens, preuve du succès obtenu. Les maîtres de forges français feront

(1) Communication faite par M. Walter Weldon le 9 janvier 1883 à la « Society of chemical Industry » de Londres. *The Journal of the Society of chemical Industry*, t. 2, p. 2.

bien de ne pas se laisser devancer par leurs concurrents anglais déjà si redoutables pour eux, dans ces perfectionnements économiques, qui sont dûs, comme nous l'avons vu, à l'invention d'un de leurs compatriotes, M. Carvès. A Garthserrie, une tonne de bouille fournit 10 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque. Toutefois, le goudron n'a pas autant de valeur que celui des usines à gaz qui est plus riche en produits utilisables. Ces résultats permettent de se faire une idée de la quantité de sulfate d'ammoniaque qui pourra être fourni à l'agriculture et à l'industrie lorsque l'emploi de ce procédé se sera généralisé. En Angleterre seule la consommation de la houille pour la fabrication du coke ne s'élève pas à moins de 20 millions de tonnes par an, qui produiraient 180000 tonnes de sulfate d'ammoniaque.

M. Weldon engage les industriels en général, et notamment les fabricants de soude par le procédé Leblanc, à se mettre en mesure d'extraire de la houille l'azote qui s'y trouve et de le recueillir sous forme d'ammoniaque. Dans ce but, ils devraient réduire à l'état de coke toute la houille qu'ils consomment comme combustible, vendre l'huile et le sel ammoniacal retirés des gaz produits par la distillation, recueillir dans des gazomètres les gaz combustibles et se servir de foyers dans lesquels on brûlerait à la fois le coke et le gaz. L'avantage procuré par la vente des produits huileux et ammoniacaux, joint à la possibilité d'employer des combustibles menus ayant moins de valeur que les combustibles employés actuellement, réduiraient considérablement le prix de revient du sel de soude préparé par le procédé Leblanc, surtout sur le continent. Le foyer spécial à coke et gaz, destiné à produire la chaleur à longue flamme, dont les fabricants de soude ont besoin dans leurs fours à reverbère et à moufle, est encore à trouver ; mais il est évident que ce problème n'est pas insoluble.

V. — EMPLOI DES PYRITES DANS LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

M. Weldon (1) donne des pyrites de Rio-Tinto l'analyse suivante, qui a été faite en Allemagne :

Soufre	495 kilogrammes par tonne
Fer.	430 " " "
Cuivre	30 " " "
Plomb	10 " " "
Argent	26 grammes " "
Or	180 milligrammes " "
Bismuth	150 grammes " "

(1) *Loco citato.*

Le cuivre est extrait des résidus de ces pyrites depuis bien des années, notamment en Allemagne; l'argent lui-même commence à être exploité. Quant au résidu de ces extractions, il est vendu aux usines métallurgiques dont il est très recherché, parce qu'il est exempt de soufre et de phosphore; le traitement pour l'extraction du cuivre lui enlève les dernières traces de soufre qu'y avait laissé subsister la combustion dans les fours à pyrites.

En France, il y avait autrefois, à Chessy, dans une usine de MM. Perret frères et Olivier, une exploitation des résidus des pyrites au point de vue de l'extraction du cuivre. Mais cette exploitation a cessé, soit que les pyrites aient changé de nature, soit pour une autre cause qui nous est inconnue. Les fabricants français emploient à peu près exclusivement les pyrites de la Compagnie de Saint-Gobain, celles de la Compagnie d'Alais, et dans le Nord des pyrites de Suède ou de Norwège. Les résidus non cuivreux sont généralement vendus pour la métallurgie, mais à des prix très peu élevés. Les transports éloignés sont la principale cause de ces bas prix, les fabriques d'acide sulfurique ne se trouvant pas à proximité des usines métallurgiques. Certains fabricants ne retirent de leurs résidus que 5 à 6 francs par tonne, alors que, rendus à l'usine qui les emploie, ces mêmes résidus coûtent 25 à 30 francs; ils renferment de 1 à 2 pour 100 de soufre, mais sont exempts de phosphore et d'arsenic, ce qui les fait estimer par les métallurgistes.

La Compagnie de Rio-Tinto, ne parvenant pas à introduire en France l'emploi de ses pyrites par les fabricants français, s'est décidée à y construire de grandes usines, dans lesquelles on exploitera le procédé Leblanc. Cette fabrication n'aura d'autre but que de créer un débouché à l'acide sulfurique produit par les pyrites de Rio-Tinto. Il est évident que ce sera une concurrence redoutable pour les fabricants français déjà très éprouvés par l'installation des fabriques de soude à l'ammoniaque.

VI. — DE L'IMPORTANCE DE LA FABRICATION DE LA SOUDE DANS

LE MONDE.

Ce qui suit est encore emprunté au Mémoire déjà cité de M. Weldon.

Production actuelle de la soude :

	Soude procédé Leblanc tonnes	Soude par l'ammoniaque tonnes
Angleterre.	380000	52000
France (1)	70000	57125
Allemagne	56500	44000
Autriche.	39000	1000
Belgique.	—	8000
Etats-Unis	—	1100
Total	545500 tonnes	163225 tonnes

Liste complète des fabriques de soude par l'ammoniaque :

France : Dombasle, Giraud, Sorgues, Saint-Denis, Lille.

Allemagne : Wyhlen, Duisburg, Inowrazlaw, Grevenberg, Trotha, Heilbronn, Nuremberg, Rothenfelde.

Alsace-Lorraine : Dieuze.

Belgique : Couillet.

Autriche : Bosgko.

Etats-Unis : Syracuse.

On voit à quel point a été développée la fabrication par l'ammoniaque. Née en 1866, à Couillet, en Belgique, où MM. Solvay frères ne fabriquaient pas 200 tonnes, elle s'est élevée à 163000 tonnes en 1882 ; et à l'heure qu'il est, déjà ce chiffre est dépassé. L'industrie de la soude par le procédé Leblanc en est atteinte à un point extraordinaire et elle a peine à se maintenir en face de sa concurrente. On a dit qu'elle finirait par succomber dans la lutte. Tel n'est pas mon avis. Lorsque l'équilibre sera établi entre les deux consommations du chlore et du sodium, équilibre qui est rompu depuis longtemps, la production d'acide chlorhydrique ayant dépassé dans des proportions gigantesques les besoins de la consommation, lorsque, dis-je, cet équilibre sera rétabli par suite de la diminution de la production de la soude par le procédé Leblanc dans les anciennes fabriques, ou par suite de l'augmentation des besoins d'acide chlorhydrique, le prix de ce dernier produit s'élèvera suivant la loi économique de l'offre et de la demande et la situation du fabricant de soude par le procédé Leblanc sera redevenue normale. Ce résultat est certain, à moins cependant qu'on trouve un procédé qui permette de fabriquer l'acide chlorhydrique au moyen des liquides des chlorures de calcium et de sodium qui sont actuellement perdus dans les fabriques de soude à l'am-

(1) Ces nombres sont pour l'année 1881 de 50000 et 93000 total 143000 tonnes de sel de soude. M. Weldon a fait erreur.

422 . MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

moniaque. Cette récupération ne paraît guère possible parce que les liquides sont très étendus et exigeront toujours une grande quantité de combustible pour leur évaporation, c'est-à-dire pour la concentration de l'acide chlorhydrique qu'ils renferment à l'état de chlorures.

Voici les quantités de sel employées dans les fabriques de soude françaises, depuis quarante ans :

1841	—	38000 tonnes	
1851	—	58000	"
1863	—	80387	"
1869	—	110988	"
1871	—	89243	" Perte de l'Alsace et de la Lorraine environ 10000 tonnes.
1872	—	116687	"
1873	—	124529	"
1876	—	125168	"
1877	—	142434	"
1878	—	149904	"
1879	—	162109	"
1880	—	173624	"
1881	—	187709	"
1882	—	195626	"

La grande augmentation de la consommation du sel depuis l'année 1877 provient du développement de la fabrication par l'ammoniaque. L'administration des douanes, à qui je dois la communication des nombres précédents, établit le compte du sel consommé par les fabriques de soude à l'ammoniaque en calculant 150 kilogrammes de sel pour 100 de sel de soude produit. Cette proportion est très exagérée, même pour la fabrication par le procédé Leblanc ; à plus forte raison pour celle à l'ammoniaque.

Depuis l'installation de cette méthode de fabrication en France, le relevé des quantités de sel consommé ne correspond plus à la production du sel de soude. Néanmoins, il est certain que depuis l'année 1872, la production française du sel de soude a considérablement augmenté ; elle est très probablement de 140 à 150000 tonnes actuellement, tandis que, en 1872, elle n'était que de 80000 tonnes. Cette augmentation de production représente à peu près celle de la consommation en France, car les importations et les exportations du sel de soude n'ont pas subi de grandes fluctuations(1).

(1) Nombres résultant de la transformation de tous les produits de la soude en carbonate (cristaux, soude caustique et sel).

Exportation en 1873	7055 tonnes
Exportation en 1879	10604 "
Exportation en 1881	9311 "
Importation en 1873	6308 "
Importation en 1879	6900 "
Importation en 1881	8170 "

La production de la soude en Allemagne a été évaluée par M. Weldon à 100500 tonnes. Ce nombre est inférieur de 20 à 30000 tonnes à celui qui représente la production française. En 1880, on a consommé en Allemagne 122863 tonnes de sel, seulement pour la fabrication du sel de soude et de Glauber, d'après les documents officiels (1).

En 1881, les fabriques de soude françaises ont consommé 73716 tonnes de sel pour le sel de soude à l'ammoniaque et 122000 tonnes pour le sel de soude par le procédé Leblanc, quantités qui correspondent à 50000 tonnes de sel à l'ammoniaque et environ 93000 tonnes de sel Leblanc.

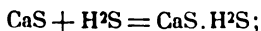
ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Régénération du soufre et du carbonate de chaux des résidus de la fabrication de la soude; par M. C. OPL. (2)

Réunissant toutes les indications de Schaffner, Hellbig, Mond, l'auteur a imaginé un procédé qui permet à la fois la régénération du soufre et du carbonate de chaux.

Les résidus de la fabrication de la soude se composent, comme on sait, principalement de sulfure de calcium, de carbonate et de coke. L'hydrogène sulfuré transforme le sulfure en sulphydrate soluble:



on filtre, et il reste un mélange de carbonate de chaux et de coke qui peut rentrer dans la fabrication.

Quant aux eaux sulfurées qui contiennent tout le soufre des

(1) *Bulletin du bureau impérial de statistique de Berlin*, septembre 1881.

(2) *Chemische Industrie*, t. 5, p. 346.

résidus (à l'exception du soufre combiné au fer), on les sépare en deux parties: l'une est soumise à l'action de l'oxygène et le soufre précipité ensuite par un acide; la seconde portion est traitée par l'acide carbonique qui précipite le carbonate de chaux et met en liberté l'hydrogène sulfuré nécessaire à la solubilisation du sulfure de calcium:

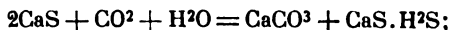


On emploie pour ces transformations des appareils spéciaux dont la description se trouve dans le travail original. Les résidus sont mis en suspension dans environ trois volumes d'eau, et on les traite par un courant de gaz H_2S ; tout le sulfure de calcium est bientôt dissous et il reste un résidu qui représente environ 33 % du volume primitif. Les eaux contiennent deux fois autant de soufre que les résidus; la moitié sert à la production de l'hydrogène sulfuré employé dans une nouvelle opération; l'acide carbonique nécessaire à la décomposition provient des gaz des fours à fusion du carbonate, qui en contiennent environ 15-25 %. Le carbonate de calcium précipité du sulfhydrate est tout à fait pur.

Lorsque l'opération relative à l'oxydation des eaux sulfurées est bien conduite, on parvient à régénérer tout le soufre avec un tiers de l'acide chlorhydrique de la production; le rendement serait de 98,6 % de la totalité du soufre contenu dans les résidus.

Lorsqu'il n'est pas indispensable de séparer d'abord les matières insolubles du résidu et qu'on peut employer un carbonate de chaux moins pur, le procédé peut être notablement simplifié.

Les résidus mis en suspension dans l'eau sont immédiatement traités par l'acide carbonique; ou plutôt par les gaz des fours à soude; le sulfhydrate de calcium soluble se forme également:



la moitié du carbonate de calcium est ainsi régénérée, et on évite l'emploi de l'hydrogène sulfuré; le carbonate de calcium, quoique moins pur, contient encore 95 % CaCO^3 et peut être utilisé.

Les eaux sulfurées peuvent être traitées par l'acide chlorhydrique; l'hydrogène sulfuré est alors employé à la fabrication de l'acide sulfurique. On peut encore les oxyder d'après l'un des procédés connus et mettre le soufre en liberté. Ce procédé de régénération sert déjà à la production journalière de 5000 kil. de soufre.

H. G.

**Nouveau procédé de fabrication de l'aluminium ;
par M. James WEBSTER (1).**

Voici le procédé employé par l'auteur :

On pulvérise finement de l'alun, on le mélange avec du goudron et on calcine le tout dans un four. Le mélange perd 38 p. 100 d'eau, et il ne reste plus que du soufre, de la potasse et de l'alumine avec de l'oxyde de fer. La masse calcinée est placée dans des cornues verticales à travers lesquelles on dirige un courant d'air et de vapeur d'eau surchauffée. Le résidu de cette opération renferme de la potasse et de l'alumine. On place ce résidu dans une cuve remplie d'eau chaude qui est chauffée par la vapeur. La potasse se dissout, tandis que l'alumine se dépose au fond de la cuve. On décante la liqueur et on la fait bouillir ; le précipité d'alumine est bien desséché. Il se présente alors sous la forme d'une poudre grise d'une texture très fine. L'analyse a donné les résultats que voici :

Alumine	84,10
Sulfate de zinc	2,68
Silice.	7,10
Eau	4,20
Sels alcalins	1,62

Dans de récentes expériences, on a réussi à obtenir une proportion plus forte d'alumine pure (89 %).

Une fois desséché, le précipité d'alumine est prêt pour la préparation du chlorure d'aluminium.

Le nouveau procédé permet de préparer une tonne d'alumine pure en une semaine, c'est-à-dire la quantité nécessaire pour fabriquer environ 100 kil. de métal.

L'aluminium modifie d'une manière avantageuse les propriétés des alliages dans lesquels il entre. Il leur communique en général de la résistance, de la dureté, une certaine flexibilité, et les rend moins oxydables. D'après l'auteur, l'aluminium peut aussi être déposé sur d'autres métaux. Cette découverte pourra être d'une aussi grande importance que le nouveau procédé de fabrication de l'alumine.

W. G.

(1) *Extrait d'après la Pall Mall Gazette, dans le Moniteur Quésneville, t. 4, p. 279, mars 1883.*

CHIMIE AGRICOLE.

Emploi dans l'agriculture de la scorie résultant du procédé de déphosphoration basique (1)

Ces essais ont été faits dans une station agronomique de Westphalie.

La scorie avait la composition suivante :

Acide silicique	6,20 %	
Anhydride carbonique	1,72	
Soufre	0,56	
Acide phosphorique	19,33	
Fer	9,74	} à l'état de protoxydes
Manganèse	9,50	
Chaux	47,60	
Argile, sable	2,68	
Alcalis, magnésie, etc.	2,57	

10,94 % d'acide phosphorique correspondant à 56,6 % de l'acide phosphorique total étaient solubles dans le citrate d'ammoniaque et, par suite, se trouvaient sous une forme assimilable par les plantes.

Comme dissolvant, on a employé l'acide sulfurique : un kilogramme de scorie a été traité par un kilogramme d'acide sulfurique à 66° B. ; le superphosphate obtenu renfermait 8,07 % d'acide phosphorique total, dont 4,61 % soluble dans l'eau, 2,75 % dans le citrate et 0,71 dans l'acide chlorhydrique.

Le superphosphate, analysé de nouveau après trois mois, donnait 0,63 % d'acide phosphorique soluble dans l'eau, 6,56 % dans le citrate et 0,88 % dans l'acide chlorhydrique ; ainsi la plus grande partie de l'acide phosphorique monobasique était devenue insoluble.

L'emploi de l'acide sulfurique n'est donc pas à conseiller, surtout qu'une grande partie de l'acide phosphorique des scories se trouve dans un état directement assimilable par les plantes ; néanmoins la présence de corps nuisibles aux plantes, tels que les protoxydes de fer et de manganèse, cause une certaine hésitation dans l'emploi de ces scories sans traitement préalable.

(1) *Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie*, t. 9, 1882, n° 15, p. 164.

En tout cas, sa mise en terre doit se pratiquer en automne et sur des champs devant recevoir des semences de printemps, afin que l'air puisse agir d'une manière efficace, en oxydant les principes nuisibles.

Le mélange des scories avec les litières ou le fumier est très recommandable.

E. KAYSER.

Emploi d'une chaux ayant servi à l'épuration du gaz;
par M. Ad. MAYER et M. F. CLAUSNITZER (1).

Les résultats fournis par l'analyse sont les suivants :

Eau	30,1 %
Chaux	42,8 %
Anhydride carbonique (combiné à la chaux).	7,7%
Azote	0,01
Acide sulfurique et acide hyposulfureux	11,9
Hydrogène sulfuré	traces
Sulfocyanures.	traces
Eau combinée à la chaux	7,9
	100,4

Nous voyons que la moitié de la chaux employée se trouve à l'état de chaux éteinte; le reste a été transformé en sulfate et carbonate.

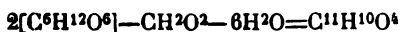
On n'a jamais constaté une grande proportion de sulfate ou d'autres composés donnant naissance à des sulfates, le maximum a été de 23-24 %; les quantités de chaux éteinte et de carbonate sont, au contraire, très variables. Cette chaux devra donc plutôt être employée pour jouer le rôle de ces derniers composés que celui de gypse.

On peut l'employer avec avantage pour la préparation des composts, pour l'amélioration des prairies arides, etc.; il est bon de l'exposer préalablement à l'air.

E. KAYSER.

Sur la composition des composés ulmiques;
par M. Fausto SESTINI (2).

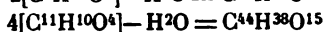
L'acide sacculmique a pour formule $C^{11}H^{10}O^4$ ou un multiple; la formation constante d'acide formique lors de la transformation du glucose en acide sacculmique s'explique très bien à l'aide de cette formule, en effet :



(1) *Biedermanns Centralblatt für Agriculturchemie*, t. 11, p. 853, 1882.

(2) *Landwirthschaftliche Versuchs-Stationen*, 1881, t. 27, p. 163 à 175.

La sacculmine est probablement un anhydride de l'acide sacculmique, tout à fait comme la saccharose est l'anhydride du glucose; elle a pour formule $C^{44}H^{38}O^{15}$. En effet :



Entre l'acide sacculmique et la sacculmine, l'auteur place l'acide sacculmeux, sans préciser cependant si c'est un corps véritable ou simplement un mélange des deux précédents.

E. KAYSER.

REVUE DES BREVETS

Titres des brevets pris en Allemagne.

688. — 30 novembre 1882. — *Perfectionnements au procédé de fabrication directe du fer et de l'acier.* — (Addition au brevet 2717.) — PHILIPP STINE, Justice, à Londres; repr. par Brydger et C^e, à Berlin. Classe 18. J.

743. — 30 novembre 1882. — *Brûleur à gaz pour lumière intense, avec chauffage préalable de l'air et du gaz.* — S. ELSTER, 67-68, Neue Koenigsstrasse, Berlin, N. O. Classe 26. E.

876. — 30 novembre 1882. — *Perfectionnements dans la combustion des fours à gaz et des dispositions employées pour surchauffer la vapeur.* — DAVID THOMPSON ET WILLIAM HENRY THOMPSON, à Leeds; repr. par BRYDGER ET C^e, à Berlin. Classe 48. T.

422. — 4 décembre 1882. — *Perfectionnements dans les appareils à filtrer.* — WALTER OLDHAM ET F.-J.-C. FARQUHAR, à Londres; repr. par E. THODE ET KNOOP, à Dresde. Classe 6. O.

1956. — 4 décembre 1882. — *Procédé pour enlever au rhum ou aux eaux-de-vie de sucre leurs goût et odeur particuliers, par macération, etc., avec des fruits.* — M. D. DENISE RABU, née CORNILLAC, à Paris; repr. par G. DITTMAR, à Berlin. Classe 6. R.

2216. — 4 décembre 1882. — *Perfectionnements dans la photographie.* — ROBERT TAVERNER WALL, à Longfleet (territoire et comté de Poole, en Angleterre); repr. par EUGÈNE GUGEL, à MUNICH. Classe 57. W.

1467. — *Préparation de l'acide a-naphtylamine-trisulfonique, et emploi de ce composé pour la préparation de l'acide dinitronaphtolmonosulfonique.* — FARBERWERKE, maison MEISTER LUCIUS ET BRÜNING, à Höchst. Classe 22. E.

3620. — 7 décembre 1882. — *Procédé pour la séparation et la purification du suint, sous forme de combinaison avec l'eau, nommé lanobine.* — Dr OTTO BRAUN, à Berlin. Classe 23. B.

2320. — 11 décembre 1882. — *Appareil combiné réfrigérant et agitateur.* — VINCENTZ MANNACK, à Buda-Pesth; repr. par J. BRANDT ET VON NAVROCKI, à Berlin. Classe 16. M.

1402. — 11 décembre 1882. — *Procédé pour la transformation de l'acide B-naphtolmonosulfonique décrit par Schaeffer, en deux nouveaux acides*

β-naphthylaminesulfoniques, et préparation de matières colorantes avec ces dérivés. — FARRFABRIK, maison BRÖNNER, à Francfort. Classe 22. F.

1896. — 11 décembre 1882. — *Procédé pour la séparation de la paratoluidine d'avec l'orthotoluidine, ou de l'aniline et de la paratoluidine d'avec l'orthotoluidine.* — D^r LEO LEWY, à Mannheim. Classe 22. L.

2584. — 11 décembre 1882. — *Procédé de fabrication d'un revêtement basique pour les fours à ciment.* — FRANZ MORITZER, à S. et L. ERDMENGER, à GÖSNITZ; repr. par F.-C. GLASER, à Berlin. Classe 22. K.

3112. — 18 décembre 1882. — *Procédé pour la préparation des couleurs jaunes, oranges et rouges, par l'union des bases diazoïques avec les oxyacides aromatiques et un acide β-oxy-naphtolique sulfoné.* — D^r W. HARMSEN, à Werdlingen. Classe 22. H.

3130. — 18 décembre 1882. — *Carburateurs de gaz avec régulateur.* — AUGUST HOHMANN, à Frohburg.

803. — 18 décembre 1882. — *Couleurs bleues obtenues par des noirs gras sur des papiers disposés sur des supports en papier.* — SCHWIER, à Schwerinstraße, 23. III, BERLIN W. Classe 57. S.

782. — 21 décembre 1882. — *Procédé de fabrication de couleurs azoïques brunes par les chrysoïdines.* — SOCIÉTÉ PAR ACTIONS POUR LA FABRICATION DE COULEURS, à Berlin. Classe 22. A.

1032. — 21 décembre 1882. — *Procédé de fabrication de photographies colorées.* — JOSEPH DE CHAVIGNY, à Lyon; repr. par J. GALLONIER, à Paris. Classe 57. C.

968. — 23 décembre 1882. — *Procédé de teinture des étoffes de soie.* — OSCAR THUMMEL, à Berlin. Classe 8. T.

1390. — 23 décembre 1882. — *Procédé de fabrication de couleurs violettes par les acides diazoazoxy-sulfoniques et la β-naphthylamine.* — DAHL ET C^e, à Barmen. Classe 22. D.

1475. — 23 décembre 1882. — *Perfectionnements aux dispositifs servant à chauffer l'air dans les lampes et lanternes à gaz.* — Addition au brevet 1310. — JULIUS PINTSCH, à Berlin. Classe 26. P.

997. — 28 décembre 1882. — *Procédé de purification des huiles animales ou végétales pour les usages alimentaires.* — SAMUEL H. COCHRAN, à Everett, O. S.; repr. par D^r G. KRAUSÉ, à Berlin. Classe 53. C.

2067. — 30 décembre 1882. — *Dispositions pour obtenir une combustion complète dans les appareils de chauffage et de cuisine.* — FRANZ LÖNHOLDT, à Francfort. Classe 36. L.

2230. — 30 décembre 1882. — *Filtre à air pour les appareils à pression de bière.* — JOHANN PETER SCHÖNIG, à Hesselbach (Hesse-Darmstadt). Classe LXIV. Sch.

1743. — 11 janvier 1883. — *Perfectionnement dans les lampes à lumière oxydrique et chaux.* — PETER JOSEPH SEIFFERMANN, à Francfort. Classe 26. S.

418. — 15 janvier 1883. — *Perfectionnements dans les procédés de régénération des sulfures des marcs de soude.* — CARL OPL, à Hruschau; repr. par J. BRANDT ET VON NAWROCKI, à Berlin. Classe 12. O.

3121. — 15 janvier 1883. — *Perfectionnements dans la fabrication des charbons pour lampes électriques.* — F.-A. HAASE, à Weida. Classe 21. H.

3600. — 15 janvier 1883. — *Perfectionnements dans les procédés de*

dégraissage des os, etc. — WILHELM BÜTTNER, à Gummersbach. Classe 23. B.

961. — 15 janvier 1883. — *Perfectionnements à la lampe régénérateur brevetée sous le n° 15467.* — CH. CLAMOND, à Paris; repr. par J. BRANDT ET VON NAWROCKI, à Berlin. Classe 26. C.

1535. — 15 janvier 1883. — *Procédé d'émaillage des objets céramiques.* JOHANN FEIX, à Albrechtstorf (Bohême); repr. par C. KESSELER, à Berlin. Classe 48. F.

2078. — 15 janvier 1873. — *Procédé pour phosphorer le bronze et le laiton, en vue d'obtenir du fil, des plaques, etc.; ainsi que pour fabriquer des toiles métalliques, etc.* — JAMES WHITING, à Manchester; repr. par BRYDGER ET C^e, à Berlin. Classe 48. W.

2050. — 15 janvier 1883. — *Saumure pour viande de porc, au moyen d'un bain chauffé à 80-96°, de sel marin acidulé par l'acide chlorhydrique.* — JACQUES LOOS, à Paris; repr. par C. KESSELER, à Berlin. Classe 53. L.

912. — 15 janvier 1883. — *Perfectionnements dans les procédés de dessiccation du sucre raffiné.* — Addition au brevet 20197. — UWE ESMARCH, à Saint-Petersbourg; repr. par F.-C. GLASER, à Berlin. Classe 89. E.

3536. — 22 janvier 1883. — *Procédé de préparation de combinaisons solubles à l'eau, de bleu d'alizarine et de sulfites.* — Addition au brevet 17695. — BADISCHE ANILIN-UND SODA-FABRIK, à Ludwigshafen. Classe 22. B.

2621. — 22 janvier 1883. — *Perfectionnement dans les appareils à séparer les betteraves de la boue et de l'eau, pendant le lavage des betteraves.* — C. KESSELER, Königgrätzerstrasse, 47, Berlin, S. W. Classe 89. K.

706. — 25 janvier 1883. — *Procédé pour la préparation de matières colorantes jaunes avec les bases pyridiques et quinoléiques.* — DR. PAUL JACOBSEN, Müllerstrasse, 171, Berlin, N. Classe 22. J.

2622. — 25 janvier 1883. — *Procédé pour l'obtention de tannin et d'extraits de bois de teinture, par dialyse.* — Addition au brevet 12296. — DR OTTO KOHLRAUSCH, à Vienne; repr. C. PIEPER, à Berlin. Classe 22. K.

434. — 25 janvier 1883. — *Perfectionnements dans le procédé de fabrication de corps poreux, formés d'argile et de charbon divisé, servant à la filtration et à la purification.* — Addition au brevet 10589. — WILHELM OLSCHERSKY, Kesselstrasse, 25, Berlin, N. Classe 80. O.

1458. — 29 janvier 1883. — *Emploi de l'oxyde de zinc ou de la poudre de zinc dans la saponification des graisses par l'eau.* — CH.-F.-E. POULLAUX, E.-F. MICHAUD ET E.-N. MICHAUD, à Paris; repr. par J. BRANDT ET VON NAWROCKI, à Berlin. Classe 23. P.

1898. — 29 janvier 1883. — *Procédé pour préparer du savon en feuilles en faisant passer des bandes de papier sans fin dans une solution chaude de savon.* — REITTHOFFER ET NEFFE, à Vienne; repr. par C. KESSELER, à Berlin. Classe 23. R.

3555. — 29 janvier 1883. — *Procédé de nickelage d'objets précédemment aimantés.* — F. BLANDA ET A. DUMAS, à Bordeaux; repr. par G. MILCZEVSKY, à Francfort. Classe 48. B.

1479. — 29 janvier 1883. — *Perfectionnements dans le procédé de fabrication de masses de pierres solides et poreuses, par une terre siliceuse finement divisée.* — Addition au brevet 21074. — DR AD. FRANK, 80, Leibnitzstrasse, Charlottenburg. Classe 80. F.

2203. — 1^{er} février 1883. — *Machine frigorifique avec emploi de sulfure de carbone comme agent producteur du froid.* — FR. WINDHAUSEN, Chausseestrasse, 38, Berlin. Classe 17. W.

1886. — 5 février 1883. — *Perfectionnements dans l'emploi du maïs en brasserie.* — JOSEPH FRANKLIN GENT, à Colombus (U.-S.); repr. par R. SCHMIDT, à Berlin. Classe 16. G.

1433. — 5 février 1883. — *Perfectionnements à l'appareil Delplace pour la concentration de l'acide sulfurique.* — G: DELPLACE, à NAMUR; repr. par WIRTH ET C^e, à Francfort. Classe. 12. D.

1001. — 5 février 1883. — *Perfectionnements dans la fabrication de l'ammoniaque et du noir animal.* — HAMILTON JOUNG CASTNER ET EDWIN BENNETT CASTNER, à New-York (V.-S.); repr. par C. KESSELER, à Berlin. Classe 89. C.

Titres des brevets pris en Angleterre.

97. — *Fabrication de l'aluminium et alliages de ce métal.* — M. W. WELDON, à Burstow (Surrey); 8 janvier 1883.

98. — *Perfectionnements apportés à la fabrication des chlorates.* — M. W. WELDON; 8 janvier 1883.

99 et 100. — *Extraction du soufre des résidus de la fabrication de la soude.* — M. W. WELDON; 8 janvier 1883.

101. — *Application de l'éosine à la photographie.* — MM. P. ARTOU ET J. CLAYTON, à Paris; représentés par M. C. D. Abel; 8 janvier 1883.

139. — *Production de l'aniline.* — M. P. GREIFF, à Francfort-sur-le-Mein, représenté par M. F. Wirth, à Francfort-sur-le-Mein; 10 janvier 1883.

152. — *Perfectionnements apportés à la fabrication des ciments, mortiers, etc.* — MM. R. DOSSE ET P. FREISE, à Brunswick (Allemagne); représentés par M. W. P. Thompson 6, Lord street, Liverpool (Lancaster); 10 janvier 1883.

157. — *Extraction de l'ammoniaque des divers gaz qui en renferment.* — M. F. PHILIPP, à Romanshorn (Suisse); représenté par M. F. Wirth, à Francfort-sur-le-Mein; 10 janvier 1883.

170. — *Fabrication et traitement des matières colorantes.* — M. J. H. LODER, à Bruxelles; 11 janvier 1883.

200. — *Perfectionnements apportés à la fabrication de l'acier.* — M. R. HADFIELD, à Sheffield (York); 12 janvier 1883.

218. — *Matières colorantes rouges.* — MM. KALLE ET C^{ie}, à Biebrich (Allemagne); représentés par M. F. Wirth, à Francfort-sur-le-Mein; 13 janvier 1883.

227. — *Conservation du lait.* — M. H. W. VON RODEN, à Ham-
bourg (Allemagne); 15 janvier 1883.

232. — *Fabrication du carbonale de strontiane.* — M. D.
URQUHART, à Westminster (Middlesex); 15 janvier 1883.

241. — *Réduction des minerais métalliques.* — M. S. H. E.
MENS, Soho square (Middlesex); 15 janvier 1883.

246. — *Conservation des substances alimentaires.* — M.
PIELSTICKER, 5, Sidney terrace, Kilburn (London); 16 janvier 1883.

274. — *Conservation des substances alimentaires et autres.* —
M. T. WILKINS, Euston road (London); 17 janvier 1883.

279. — *Matières colorantes bleues.* — MM. KALLE ET CIE, à
Biebrich (Allemagne), représentés par M. F. Wirth, à Francfort-
sur-le-Mein (Allemagne); 17 janvier 1883.

292 et 293. — *Perfectionnements apportés à la fabrication des
sels de strontiane et de l'oxyde de strontium.* — M. W. ROWELL
1, Jesmond gardens, Newcastle-sur-la-Tyne; 18 janvier 1883.

304. — *Appareil pour la fabrication des sulfates de potasse
et de soude pouvant servir à la carbonatation, à la calcination ou
à la dessiccation d'autres substances.* — M. J. MACKENSIE, à Stock-
ton-sur-Tees (Durham); 18 janvier 1883.

337. — *Nouveau procédé pour fabriquer le sel de Glauber
exempt de fer.* — MM. B. SCHMALTZ et C. LOEVIG, à Schönebeck-
sur-l'Elbe (Allemagne), représentés par M. H. Haddan, à Ken-
sington (Middlesex); 20 janvier 1883.

362. — *Production d'aluminium métallique et d'alliages d'al-
minium.* — M. H. NIEWERTH, Hanovre (Allemagne), représenté
par M. G. de Overbeck, 23, Ryder street, Saint-James (Middlesex);
22 janvier 1883.

513. — *Préparation de composés alcalins au moyen des ma-
tières huileuses grasses et résineuses, pour la fabrication des sa-
vons.* — M. T. TAYLOR, à Philadelphie (États-Unis), représenté
par M. W. Lake, Southampton Buildings (London); 30 janvier
1883.

426. — *Conservation du lait.* — M. ED. SCHERFF, à Wendisch
Buchholz (Allemagne), représenté par M. Ed. Brydges, à Berlin;
26 janvier 1883.

Le Gérant: G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 9 MARS 1883.

Présidence de M. Lauth.

Société reçoit :

Mémoires de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux, 2^e série, tome V, fascicule 2.

Bulletin de la Société industrielle de Rouen, 10^e année, n^o 6, novembre et décembre 1882.

Annuaire des produits chimiques, 13^e année, n^{os} 4, 5, 6.

La résorcine médicinale et la phénorésorcine, par M. F. RECLUS.

L'action du chlore sur le chlorure butylique tertiaire, par M. TREPPE DE BOUVETTE, 1882.

Essai d'une théorie générale supérieure de philosophie naturelle de thermochimie, par M. E. DELAURIER, 1^{er} fascicule, 1883.

Textile record of America, t. 4, n^o 2. Philadelphie, février 1883.

Notes Hopkins university circulars.

Atti della R. Accademia dei Lincei, transunti, t. 7, fascicules 3, 4, 5, 6, janvier et février 1883.

Memorie studi sulle ptomaine, par M. A. Soldaini. Siena, 1883.

Sont nommés membres résidents de la Société chimique :

M. CLAUDON (Édouard), 113, boulevard Saint-Germain ;

GERBER, 60 bis, rue Boursault ;

KOECHLIN (Joseph), 11, rue Ambroise-Paré ;

SENCIER (Gaston), ingénieur, 80, rue de Miroménil.

Sont nommés membres non résidents :

M. JOUBERT (R.), pharmacien, à Laval ;

ORDONNEAU (C.), pharmacien, à Cognac.

Le président annonce à la Société que les conférences se réuniront prochainement, suivant toute probabilité. Plusieurs membres éminents lui ont promis leur concours.

M. le président rend compte de deux mémoires de M. MAUMENÉ, sur les hydrates de chlore et sur le prétendu composé Az^3O^3 et son identité avec le composé $AzO(OH)^2$.

Dans ce dernier mémoire, M. Maumené rappelle que, dans la séance de l'Académie des sciences du 24 janvier 1870, il a annoncé deux faits nouveaux : le premier était relatif à un procédé pour obtenir l'oxyammoniaque (hydroxylamine) par les azotates alcalins, procédé plus avantageux que celui de M. Lossen, à qui est due la découverte de ce composé. C'est donc à tort que plusieurs auteurs ont attribué cette méthode à M. Lossen. Le deuxième fait était relatif à la découverte d'un acide nouveau $AzO^3H^2 = AzO(OH)^2$. Cet acide, reproduit par M. Divers, a été appelé par lui acide hypoazoteux. M. Maumené a constaté sa formation dans la réaction de l'azotite de sodium (AzO^3NaO) sur un alliage de sodium et de mercure ($Na + 10Hg$). La solution de l'azotite doit renfermer une partie du sel pour 2 parties d'eau ($d=1,22$). Une solution plus étendue ($d=1,087$), traitée par un alliage plus riche en sodium ($Na + 4Hg$), ne produit que de l'ammoniaque. M. Maumené rappelle ensuite que MM. Berthelot et Ogier ont annoncé récemment l'existence d'un acide Az^3O^3 , se formant dans l'action de l'amalgame de sodium sur l'azotite de sodium. M. Maumené conteste l'exactitude des faits annoncés par ces savants.

M. L. NAUDIN envoie un mémoire sur l'essence d'angélique (de racines).

M. HENNINGER donne lecture du rapport de la commission des finances. Des remerciements sont votés à M. le trésorier Petit et au rapporteur. M. Henninger présente ensuite l'*Agenda du chimiste pour 1883*.

M. le président rend compte, au nom de M. SCHEURER-KESTNER, de plusieurs communications relatives à l'industrie de la soude.

M. DE FORCRAND expose la suite de ses recherches thermiques sur les sels de l'acide glycolique. L'action de l'eau sur le glycolate neutre de soude en dissolution est peu considérable, comme il arrive pour les sels alcalins des acides forts. L'action d'un excès d'acide indique la formation des glycolades acides, en grande partie décomposables par l'eau. L'action d'un excès de base démontre l'existence de combinaisons basiques dérivées à la fois de la fonction acide et de la fonction alcoolique de l'acide glycolique. Ces composés sont peu stables en présence de l'eau.

M. G. ANDRÉ a étudié les bromures de zinc ammoniacaux. Il a préparé un composé de la formule $3\text{ZnBr} \cdot 3\text{AzH}^3 \cdot \text{HO}$, en dissolvant à l'ébullition de l'oxyde de zinc précipité dans une solution de bromhydrate d'ammoniaque. Il a obtenu un composé anhydre $2\text{ZnBr} \cdot 5\text{AzH}^3$ par un procédé analogue à celui décrit par M. Divers pour le chlorure ammoniacal $2\text{ZnCl} \cdot 5\text{AzH}^3 \cdot 2\text{HO}$. Il a étudié ensuite un certain nombre d'oxybromures préparés par des méthodes analogues à celles qui donnent les oxychlorures ; les formules de ces deux genres de composés ne se correspondent pas.

M. le président expose ses recherches sur la fabrication du bleu, au grand feu, de porcelaine. Il indique les procédés suivis à Sèvres pour la préparation, l'application et la cuisson de cette couleur, ainsi que les divers accidents auxquels le bleu est exposé, à savoir le grésillé et les déplacements. M. le président a recherché et trouvé la cause de ces accidents ; il indique les moyens de s'en préserver, et conclut en disant que cette fabrication peut être considérée actuellement comme scientifiquement établie.

M. KLEIN a obtenu un nouveau genre de borotungstates ; ces sels se distinguent des autres borotungstates par leur plus grande solubilité dans l'eau.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Fabrication sur porcelaine, du bleu au grand feu, dit bleu de Sèvres ; par M. CH. LAUTH.

Le bleu au grand feu est obtenu à la manufacture nationale de Sèvres par les procédés suivants, qu'on y applique depuis un très grand nombre d'années :

1° *Préparation de la couleur.* — On mélange 15 parties d'oxyde de cobalt aussi pur que possible avec environ 85 parties de pegmatite broyée finement et on fritte ce mélange, c'est-à-dire qu'on le soumet à une température telle qu'il s'agglomère sans cependant entrer en fusion, ce qui en rendrait l'application plus difficile sur la porcelaine. La fritte d'un gris noirâtre est porphyrisée et elle entre à cet état dans les ateliers de décoration ;

2° *Application.* — Le bleu au grand feu est obtenu sur couverte, c'est-à-dire qu'on l'applique sur la porcelaine préalablement émaillée et cuite ; on peut assurément l'appliquer sur dégourdi, et sous émail, mais les résultats sont moins beaux.

On prend le bleu porphyrisé et on le délaie dans un mélange d'essence de térébenthine ordinaire et de cette même essence préalablement oxydée à l'air et rendue visqueuse par cette opération ; elle porte le nom d'essence grasse. Lorsque le mélange, étalé et broyé sur une plaque de verre, a pris la viscosité nécessaire, on l'étale sur la pièce de porcelaine à décorer, au moyen d'un pinceau, puis on égalise la couche avec un putois et on sèche à une douce température pour expulser l'essence volatile ; l'essence grasse reste mélangée à la couleur qu'elle fixe sur la pièce, comme le ferait tout autre corps doué de propriétés adhésives. Selon le degré d'intensité qu'on désire obtenir, on augmente la quantité de couleur, mais il est plus prudent de multiplier les applications que de chercher à avoir l'épaisseur voulue en une seule fois.

Cuisson. — Les pièces ainsi préparées sont encastées et cuites au grand feu de porcelaine, dans les fours ordinaires ; souvent avant la cuisson, on détruit l'essence grasse par un passage en moufle au rouge.

Telles sont, d'une façon générale, les diverses phases de la fabrication du bleu au grand feu. Lorsque les choses se passent normalement, on retire du four des pièces d'un bleu admirable, d'une glaçure transparente et veloutée, qui sont à juste titre estimées comme l'un des plus beaux parmi les produits de l'art céramique.

Malheureusement il n'en est pas toujours ainsi et les accidents auxquels donne lieu cette fabrication sont très nombreux. Comme de plus ils sont, ainsi que je le dirai plus loin, sans remède à ce point qu'une pièce tarée doit être considérée comme perdue, on comprend l'intérêt que présente l'étude des causes de ces accidents. Il m'a paru que l'exposé de ces recherches aurait quelque intérêt, bien que l'expérience ait peut-être fait connaître depuis longtemps aux fabricants les faits que j'ai constatés moi-même ; je n'ai cependant rien trouvé sur ce sujet dans aucune publication.

Les accidents qu'on a à redouter dans la fabrication du bleu au grand feu sont connus sous le nom de *grésillements*, de *déplacements*, de *métallisation*, etc.

Sur les pièces *grésillées* ou *bouillonnées* l'émail, au lieu d'être glacé et uni, est rugueux et traversé d'une multitude de petits trous qui rendent sa surface raboteuse. Selon la gravité de l'ac-

cident le bleu pourra simplement sembler louche et voilé, ou disparaître en quelque sorte dans un empâtement de bulles et de crevasses.

Les déplacements présentent un caractère tout différent; l'émail ne paraît pas altéré, mais, au lieu d'être uniformément étalé à la surface de la pièce, il s'est accumulé par places: souvent assez régulièrement pour qu'on puisse croire à une décoration cherchée, comme une sorte de vermiculé; souvent, au contraire, en dépouillant complètement des portions entières de l'objet qui était recouvert de bleu et qui présente alors de larges zones blanches à côté de gouttes épaisses et irrégulières de bleu.

On constate souvent aussi, sur des assiettes dont le bord (le *marli*) est bleu, que le fond qui devrait être absolument blanc est taché de bleu plus ou moins foncé, comme si un liquide coloré s'y était évaporé.

La *métallisation* indique la présence au milieu de l'émail de taches miroitantes ou noires.

Les causes de ces accidents ne paraissent pas avoir été connues jusqu'ici; du moins elles n'ont pas été indiquées et leur étude n'a pas laissé que d'être assez longue et délicate, parce qu'elles sont multiples et que fréquemment elles viennent se joindre les unes aux autres en compliquant les résultats, malheureusement toujours en les aggravant.

Le grésillement est de tous ces accidents le plus grave, parce qu'il est sans remède; c'est inutilement, en effet, qu'on chercherait à recuire la pièce ou à la reglaser avec une nouvelle couche d'émail: le grésillement ne disparaîtra pas. On ne réussit pas davantage en usant à la meule les surfaces bouillonnées, en les recouvrant de bleu et en recuisant; après cuisson, on constatera exactement les mêmes défauts qu'avant.

Ce grave accident a été attribué à diverses causes: l'action de la vapeur d'eau, d'un excès d'air, la prolongation d'une température excessive, la présence dans le four d'un excès d'oxyde de carbone ou d'acide carbonique; j'ai examiné successivement ces hypothèses, en me plaçant dans les conditions présumées les plus favorables pour reproduire les accidents; mes expériences ont été faites tant dans les grands fours de la manufacture qu'au laboratoire dans le four Perrot, dont j'ai déjà à plusieurs reprises indiqué l'emploi comme indispensable pour les recherches

La vapeur d'eau, incriminée par diverses personnes, provient dans le four à porcelaine du lut qui réunit les gazettes et de la combustion du bois. Pour vérifier son action, j'ai fait passer pendant toute la durée d'une cuisson un faible courant de vapeur sur deux fragments de porcelaine, l'un de bleu déjà cuit et de parfaite qualité, l'autre de bleu non cuit, dans les conditions ordinaires de la fabrication. Après la cuisson, on a constaté que les deux échantillons ne présentaient pas trace de grésillé. Cette expérience a été répétée plusieurs fois avec les mêmes résultats; il en faut conclure que la vapeur d'eau n'est pas la cause de l'accident.

Il en est de même de l'air : fréquemment on dirige dans l'intérieur des gazettes un courant d'air, dans le but d'obtenir certaines couleurs qui exigent la présence de l'oxygène pour leur développement, et j'ai entendu mettre le grésillement sur le compte de ces courants d'air. Plusieurs expériences qui ont été faites au grand four, avec des témoins disposés exactement dans les mêmes conditions, mais à l'abri de l'air, ont démontré que le courant d'air n'est nullement nuisible.

J'ai vérifié également l'action d'un excès d'acide carbonique et d'un excès d'oxyde de carbone, seuls et mélangés; ils n'exercent aucun effet désastreux sur les bleus.

Enfin je me suis assuré que la prolongation même excessive de la température (rouge-blanc) ne fait autre chose que d'affaiblir l'intensité du bleu, par suite de la volatilisation du cobalt, mais qu'elle n'altère nullement la beauté et qu'il est erroné de dire que le bleu grésillé est du bleu *grillé*.

Aucune des causes généralement admises n'ayant donné les résultats cherchés, je me suis préoccupé d'en créer d'autres, et après un grand nombre d'essais infructueux, j'ai constaté les faits suivants : lorsqu'on introduit dans l'endroit où on cuit le bleu (gazette ou creuset s'il s'agit du four Perrot) une substance organique, ou du gaz d'éclairage, ou des hydrocarbures, ces corps agissent instantanément et produisent un résultat désastreux : si, par exemple, on laisse tomber dans le creuset, un fragment de bois, même de très petite dimension, au moment où le bleu est développé, et où la cuisson peut être considérée comme terminée, on ne retirera plus du feu qu'un échantillon boursoufflé, grisâtre, précisément comme les bleus grésillés. Cette action n'a lieu qu'à la fin de l'opération; si l'on met des corps réducteurs en pré-

sence des bleus au commencement de la cuisson, ils seront sans effet. C'est ce qui explique que la fumée et le charbon qui souillent toujours la porcelaine au commencement des cuissons ne provoquent pas le grésillement. Il résulte de ces faits que c'est à une sorte de réduction qu'il faut attribuer la cause de l'accident; il n'est peut-être pas téméraire d'admettre qu'un agent réducteur, au moment de la fusion de l'émail bleu, provoque la formation des métaux alcalins, et que ces métaux se volatilisent; les bulles qui constituent le grésillé seraient formées par le départ de ces corps: l'accident dès lors n'est plus superficiel, la porcelaine elle-même est attaquée, et c'est pourquoi on ne peut arriver à la ramener à un état convenable.

Ces faits, qui ont été constatés au laboratoire, m'ont permis de rechercher ce qui occasionne le grésillé en grand. Convaincu que la cause en doit être attribuée à une réduction par les gaz de la combustion, j'ai pensé que la forme du four à porcelaine ne devait pas être étrangère à cette action: il s'agissait, par conséquent, de constater si toutes les parties du four cuisaient dans les mêmes conditions.

Une série d'échantillons de porcelaine, recouverte de bleu non cuit, fut à cet effet éparpillée dans toutes les piles d'un four et à diverses hauteurs; la cuisson fut menée comme d'habitude et au défournement on observa que, tandis qu'en diverses zones le bleu était parfait, il était perdu complètement en d'autres; cette même expérience, répétée plusieurs fois, donna constamment les mêmes résultats.

En examinant le plan de l'enfournement et les résultats de la cuisson, on put délimiter exactement les zones où le grésillé se présentait et on constata ainsi les faits suivants: le bleu est beau dans tous les endroits où la flamme circule rapidement, tandis qu'il est grésillé partout où l'appel étant moindre il y a remous de gaz, et accumulation par conséquent de produits imparfaitement brûlés. Ces derniers endroits sont principalement ce qu'on appelle les flancs du four; les autres (les bons endroits) sont indiqués par les lignes qui, partant de l'ouverture intérieure des alaudiers, communiquent aux ouvreaux du globe. Aucun fait, depuis plus de trois ans, n'est venu démentir ces observations; toutes les cuissons faites en en tenant compte ont été parfaites.

On s'explique ainsi comment des piles situées sur la limite des deux zones sont fréquemment partagées en deux au point de vue

de la qualité du bleu, à tel point que la même pièce est souvent très belle d'un côté et complètement grésillée de l'autre. Ces faits, et beaucoup d'autres du même genre, inexplicables jusqu'alors, me paraissent complètement éclaircis : partout où les gaz circulent et sont brûlés, le bleu est beau ; partout où ils dorment, il y a réduction et le bleu est grésillé.

Depuis cette époque, j'ai prescrit l'analyse des gaz du four pendant toutes nos cuissons ; l'expérience a rapidement confirmé les faits que je viens d'exposer et a permis une marche régulière et pour ainsi dire scientifique des opérations. Elle a montré qu'il faut un certain rapport entre les différents gaz pour avoir de bons résultats et elle a fait connaître les modifications qu'il peut être utile d'apporter à la marche du four pendant la cuisson. Lorsque l'analyse accuse une proportion insuffisante d'oxygène, on augmente le tirage, ou on écarte les bûches pour faciliter l'entrée de l'air.

Les deux exemples suivants préciseront ma pensée : dans une cuisson qui a duré trente-cinq heures, la moyenne des analyses des douze dernières heures a donné :

CO ²	12,5
O	8,5

Pas d'oxyde de carbone.

La quantité d'oxygène renfermée dans les deux gaz étant 21, le reste peut être considéré comme de l'azote pur, et ne renfermant pas de carbures. La fournée a été superbe.

Dans une autre cuisson, qui a duré 37 h. 40 m., les analyses des douze dernières heures ont donné en moyenne :

CO ²	13,5 — 14
O	6,5 — 6

Pas d'oxyde de carbone.

Le reste, 80, supérieur à la proportion correspondante d'azote qui est 75,4, renferme 4,6 de carbures. En fait, la fournée a été désastreuse.

Mais ces artifices, quoique d'une réussite incontestable, sont insuffisants lorsqu'il s'agit d'une production importante de bleu, puisqu'ils ne permettent d'utiliser que les places où la circulation des gaz est rapide et qu'une grande partie du four doit en conséquence être considérée comme défectueuse ; le vrai remède consiste dans l'emploi d'appareils perfectionnés, j'entends des

fours dans lesquels la circulation est uniforme et régulière. Ces fours sont ceux qui sont désignés sous le nom de fours à flammes renversées.

Dans ces appareils il n'y a pas de remous, les gaz ne séjournent en aucun endroit et depuis que je les ai appliqués à la fabrication des bleus au grand feu aucun grésillement n'a plus été constaté. Si parfois encore il y a eu quelques pièces perdues, l'examen de l'enfournement, une détérioration accidentelle du four, ont toujours permis d'expliquer rationnellement l'accident.

En résumé, cette fabrication, si l'on tient compte des observations présentées plus haut, peut être considérée comme donnant des résultats certains, du moins en ce qui concerne le grésillé.

J'arrive maintenant aux autres accidents.

Lorsqu'on examine une pièce sur laquelle des *déplacements* ont eu lieu, on acquiert rapidement la conviction qu'ils sont dus non pas à une altération chimique, mais bien à une simple action physique ; en effet, la surface de la porcelaine n'est nullement modifiée, les gouttes de bleu elles-mêmes sont pures de ton et d'un bel émail. Comment la couleur glisse-t-elle ainsi à la surface des objets ? A quoi attribuer ces retirements ?

Ici encore on a mis en cause l'action de l'humidité ; on a admis que dans de certaines circonstances le mélange appliqué sur la porcelaine s'en détache sous l'influence d'une légère couche d'eau à la surface de laquelle la couleur surnagerait, soutenue en quelque sorte par l'essence grasse. J'ai cherché à vérifier cette interprétation par toutes sortes de moyens, en exposant les porcelaines à l'action d'une humidité prolongée, en mélangeant de l'eau à la couleur, en recouvrant d'eau les couches successives de bleu qu'on met sur la porcelaine ; dans aucun cas, je n'ai pu obtenir de déplacements dans les essais faits au laboratoire.

D'autre part, une expérience constante démontre que ces déplacements extrêmement rares sur de grandes pièces de porcelaine sont, au contraire, très fréquents sur des objets de petites dimensions, et spécialement sur les assiettes.

En examinant de plus près le phénomène, je fus amené à penser qu'il était dû exclusivement à l'action de l'essence grasse de térébenthine : cette essence ne se volatilise pas ; elle se décompose à une haute température en produisant divers carbures liquides. Lorsqu'on met quelques fragments de porcelaine préparée pour bleu dans un tube de verre et qu'on les chauffe

jusqu'au rouge sombre, on voit les morceaux placés à la partie inférieure du tube dégager des vapeurs très lourdes qui se condensent sur les fragments supérieurs où elles délaient le bleu et l'entraînent en le *déplaçant*.

Cette observation, appliquée à la cuisson des pièces, entraîne les conséquences suivantes : lorsqu'on cuit un objet au four Perrot, dans un creuset, l'essence se décompose dans un espace relativement grand, duquel les parties volatiles s'échappent aisément ; il en est de même lorsqu'on cuit un grand vase dans un four ; les gazettes dans lesquelles ce vase est enfermé présentent de grands espaces vides, elles offrent, en outre, beaucoup de joints par lesquels les parties volatiles peuvent s'échapper, de sorte qu'il n'y a pas de condensations sur le vase, dès lors pas de déplacement.

Lorsqu'il s'agit au contraire d'assiettes, on sait qu'elles sont encastées dans un espace extrêmement étroit, dans lequel la circulation de l'air et des gaz doit être très difficile ; dès lors les parties volatiles, ne pouvant s'échapper que lentement, réagissent sur ce qui se trouve à la surface du marl de l'assiette, le délaient et finissent par l'entraîner ; quelquefois il y a condensation à la partie supérieure de chaque plateau, d'où l'essence et peut-être un peu d'eau tombent dans le milieu de l'assiette en entraînant des traces de bleu ; par l'action progressive de la chaleur, les liquides condensés s'évaporent, en laissant les zones bleuâtres dont j'ai parlé au commencement de cette note.

Pour remédier à tous ces accidents, on pourrait remplacer l'essence par d'autres délayants ; malheureusement aucun ne donne d'aussi bons résultats. Il m'a donc fallu renoncer à remplacer l'essence.

Le remède certain du déplacement consiste à sécher les bleus, avant la cuisson au grand feu, dans des espaces tels que l'évaporation puisse s'y faire aisément. L'opération a lieu, dans nos mouffles ordinaires au rouge.

De nombreuses expériences ont prouvé que ce grillage préalable évite absolument les déplacements ; plusieurs séries comparatives ont été faites et leur résultat ne permet aucune hésitation. C'est donc un accident très facile à éviter, maintenant que la cause en est connue.

Mais ce grillage est assez dispendieux ; il serait intéressant de trouver un moyen d'éviter ce passage en moufle : je dois dire que toutes les tentatives faites dans ce but ont été jusqu'ici in-

fructueuses ; le grillage au dégourdi du four à porcelaine, notamment, a donné de très mauvais résultats.

Il y a donc lieu provisoirement de considérer le grillage en moufle comme le seul remède efficace des déplacements. Après le grillage il faut examiner les pièces avec grand soin, voir si le bleu ne s'en détache pas par places ou s'il ne présente pas des fissures ou des fendilles (ce qui occasionnerait d'autres défauts analogues), et remettre de la couleur partout où elle se serait soulevée ou fissurée.

Je n'ai plus à indiquer que la cause et le remède du dernier des accidents signalés, la métallisation ou le noir.

Lorsqu'on cuit le bleu à une très basse température, suffisante néanmoins pour que l'émail fonde, et que cette température soit prolongée, la couleur, au lieu de devenir bleue, passera au noir intense ; elle sera néanmoins très glacée. Une simple recuisson à une température plus élevée et, si possible, au courant d'air ramènera la couleur bleue avec toute sa beauté.

Il en est de même des taches métalliques que l'incuisson développe quelquefois ; on les fera disparaître en repassant au grand feu et plus facilement quelquefois si l'on prend la précaution de recouvrir ces taches d'un peu d'émail ordinaire.

En prenant toutes les précautions que j'ai indiquées, on peut être certain, avec une surveillance et des soins incessants, d'éviter tous les accidents de la fabrication du bleu au grand feu.

Je signale avec plaisir, en terminant, la part qu'a prise, il y a trois ans, à quelques-unes de ces recherches, M. Vogt, aujourd'hui chef des travaux chimiques à la manufacture. Depuis cette époque M. l'ingénieur Auscher a constamment suivi mes expériences avec une méthode et un soin dont je lui suis fort reconnaissant.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Remarques sur la détermination des densités de vapeur ;
par M. V. MEYER (1).

Après avoir constaté la rapidité avec laquelle est entré dans la pratique générale le procédé de détermination par déplacement

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2775.

d'air, qu'il a recommandé en 1878, et en avoir constaté les avantages, l'auteur pense qu'il est bon de ne pas abandonner les anciens procédés et établit quel est celui qu'il faut choisir dans des conditions déterminées. Voici les règles qu'il conseille de suivre pour les corps peu volatils :

1. Pour les corps qui ne distillent pas au delà de 260° environ, et qui peuvent sans altération supporter une température plus élevée (de 30° environ), ce procédé le plus commode paraît être celui du déplacement de mercure (*Deutsch. chem. Gesell.* 1877, p. 2068).

2. Pour les composés qui ne sont pas volatils sans altération sous la pression atmosphérique, ou qui se décomposent au delà de leur point d'ébullition (qui ne doit pas dépasser 310°), c'est le procédé Hofmann qui doit être préféré.

3. Pour les corps bouillant entre 260 et 420° et dont la vapeur est sans action sur les métaux, l'auteur choisit le procédé qu'il a proposé et qui repose sur le déplacement de l'alliage de Wood (t. 28, p. 462).

4. Le procédé par déplacement d'air est spécialement applicable aux corps qui distillent à une température encore plus élevée ou qui agissent sur les métaux.

5. Enfin, dans le cas d'un corps très peu volatil et qui ne distille sans décomposition que sous une diminution de pression, on pourrait se servir avec avantage de la méthode de M. Dumas, telle qu'elle a été modifiée par M. Habermann (t. 30, p. 162.)

ED. W.

Sur les constantes de capillarité des liquides à leur point d'ébullition ; par M. R. SCHIFF (1).

Nous ne pouvons que signaler à l'attention des physiciens ce mémoire intéressant, qui n'est pas susceptible d'analyse. AD. F.

Méthode pour déterminer la chaleur de formation des liquides organiques difficilement combustibles ; par M. J. THOMSEN (2).

Cette méthode consiste, en principe, à faire passer un courant d'hydrogène dans la vapeur du corps à étudier, et à brûler dans l'oxygène l'hydrogène ainsi saturé de cette vapeur. L'analyse des produits de la combustion et le calcul permettent ensuite de trou-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2965.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2996.

ver la chaleur de combustion du corps mis en expérience, et, par suite, sa chaleur de formation à partir des éléments. Quant à l'appareil employé par l'auteur, nous renvoyons au mémoire original pour sa description, qui serait peu intelligible sans le secours d'une figure.

AD. F.

CHIMIE MINÉRALE.

Nouvelles recherches sur le chlore et le brome ;

par MM. C. LANGER et V. MEYER (1).

Les résultats obtenus par MM. C. Langer et V. Meyer relativement à la densité du chlore à haute température, ont été rectifiés un peu plus tard par M. V. Meyer (2). Le nombre 1,63, d'abord trouvé, était fortement entaché d'erreur et l'auteur a trouvé plus tard le nombre 2,05 (au lieu du nombre théorique 2,45), dans les conditions où l'iode fournit une densité de vapeur sensiblement moitié de la densité normale. Les expériences étaient faites avec le chlore résultant de la décomposition du chlorure de platine, tandis que l'on sait que M. Crafts, en opérant sur le chlore *libre*, n'a pas observé de changement dans la densité de ce gaz. (t. 33, p. 193). Cette différence doit être attribuée à ce que dans le premier cas le chlore se trouvait *dilué* dans de l'air ce qui n'a pas lieu dans le second cas.

Les auteurs ont entrepris des nouvelles expériences sur ce sujet et se bornent jusqu'à présent à faire connaître la marche qu'ils ont suivie. Ils opèrent sur le chlore *dilué*, dans un tube horizontal terminé aux deux extrémités par des tubes capillaires. Quand ce tube a pris la température voulue, on y fait arriver le chlore étendu d'air. On le déplace ensuite par un courant de gaz carbonique *pur* : le chlore est retenu par une solution d'iodure de potassium, de manière à le *titrer*, le gaz carbonique est retenu par de la potasse ; enfin l'air (ou l'azote) est recueilli et mesuré. On a déterminé d'abord le volume de l'air contenu dans l'appareil à la température de l'expérience ; connaissant ensuite le volume de l'air qui avait été mélangé au chlore, on en déduit par différence le volume occupé par ce dernier ; le poids en est donné par titrage et on a ainsi les éléments suffisants pour en calculer la densité.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2769.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 1721.

La densité du chlore, pur ou dilué, prise ainsi à 100°, a été trouvée égale à 2,46—2,50 ; il en est de même pour le chlore *non dilué* à 900° et à 1200°. Ce ne sont là que des expériences préliminaires.

D'après M. Jahn (1), la densité de vapeur du *brome* est *fortement supérieure* à la densité normale jusque vers 230°, c'est-à-dire 170° au delà de son point d'ébullition ; ce n'est qu'alors qu'elle correspond à la molécule Br^2 . Mais si on prend sa densité dans l'appareil ci-dessus en diluant la vapeur de brome dans dix volumes d'air, on trouve, même à la température ordinaire, la densité normale. Cette expérience fait bien ressortir l'influence de la dilution.

ED. W.

Recherches thermochimiques sur les combinaisons chlorées de l'iode ; par M. J. THOMSEN (2).

L'auteur a déterminé directement la chaleur de formation du protochlorure d'iode en faisant passer un volume déterminé de chlore pur et sec sur un poids connu d'iode placé dans un tube en U plongé dans le calorimètre. Il a trouvé que la chaleur de formation du protochlorure d'iode liquide, à partir des éléments, est de + 11650 calories.

La chaleur de formation du trichlorure a été déterminée par le même procédé, en faisant passer du chlore sur du protochlorure. On a ainsi trouvé que la chaleur de formation du trichlorure d'iode solide, à partir des éléments, est de + 21490 calories. AD. F.

Recherches thermochimiques sur les combinaisons chlorées du soufre, du sélénium et du tellure ; par M. J. THOMSEN (3).

L'auteur a trouvé, par des déterminations directes, que la chaleur de formation du chlorure de soufre liquide S^2Cl^2 , à partir du soufre cristallisé, est de + 14260 calories ; la chaleur de formation du chlorure sélénieux liquide Se^2Cl^2 , à partir du sélénium amorphe, est de + 22150 calories ; la chaleur de formation du chlorure sélénique liquide SeCl^4 , à partir du sélénium amorphe, est de + 46160 calories ; enfin, la chaleur de formation du chlorure de tellure solide TeCl^4 , à partir du tellure métallique, est de + 77380 calories.

AD. F.

(1) *Wien. Akad. Berichte*, mars 1882.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 3021.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 3023.

Action de l'oxyde de carbone ou de l'hydrogène, en présence de l'air et de l'eau, sur le platine ou le palladium;

par M. M. TRAUBE (1).

Ce n'est pas seulement le palladium hydrogéné qui transforme l'oxyde de carbone en CO^2 en présence de l'oxygène et de l'eau. Le palladium lui-même, aussi bien que le platine, détermine la même action. *Il se forme en même temps du peroxyde d'hydrogène.* Si l'on agite du platine en lames ou en fils avec de l'eau et une atmosphère d'air et d'hydrogène, on observe immédiatement la formation de H^2O^2 .

ED. W.

CHIMIE ORGANIQUE.

Chaleur de formation du perchlorure de carbone et de l'éthylène perchloré; par M. J. THOMSEN (2).

L'auteur a trouvé que la chaleur de formation du tétrachlorure de carbone gazeux, à partir des éléments (charbon amorphe et chlore gazeux), est de $+21030$ calories, et que celle de l'éthylène perchloré, dans les mêmes conditions, est de -1150 calories.

AD. F.

Préparation du chlorocarbonate de méthyle; par M. A. KLEPL (3).

Lorsqu'on fait passer un courant d'oxychlorure de carbone dans de l'alcool méthylique, il se produit un mélange de carbonate de méthyle et de chlorocarbonate de méthyle, difficile à séparer par la distillation. L'auteur a observé qu'on obtient, au contraire, aisément le chlorocarbonate de méthyle parfaitement pur si l'on prend la précaution de soumettre à l'action de l'oxychlorure de carbone de l'alcool méthylique dilué dans une certaine quantité de chlorocarbonate de méthyle provenant d'une opération précédente et d'opérer à la température de 0° : lorsque l'oxychlorure de carbone cesse d'être absorbé, on ajoute une nouvelle quantité d'alcool méthylique; on peut ainsi ajouter par petites portions un poids d'alcool égal à 15 fois le poids du chlorocarbonate primitivement employé.

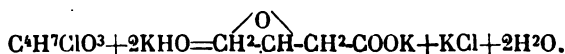
AD. F.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2854.(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 3000.(3) *Journal für praktische Chemie*, t. 26, p. 417.

Sur l'addition de l'acide hypochloreux à l'acide β -crotonique (acide isocrotonique); par M. P. MELIKOFF (1).

L'acide hypochloreux en solution aqueuse se fixe sur l'acide β -crotonique, en donnant un acide qu'on peut extraire du liquide provenant de la réaction, au moyen de l'éther, et dont le sel de zinc présente la formule $C^4H^6ClZnO^3 + H^2O$ du *chloroxybutyrate de zinc*.

L'acide chloroxybutyrique cristallise en prismes solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Traité par la potasse alcoolique, il se transforme en *acide butylglycidique*, suivant la réaction :



L'acide butylglycidique est un liquide mobile, dont les sels fixent peu à peu de l'eau pour se transformer en butylglycérites.

En fixant de l'acide chlorhydrique, il donne, à la température ordinaire, de l'acide chloroxybutyrique fusible à 98-99°.

Lentement à froid, rapidement à chaud, l'acide butylglycidique fixe les éléments de l'eau, pour donner de l'acide butylglycérique, identique avec celui de M. Hanriot, et dont l'auteur a préparé les sels de sodium, de potassium, de baryum et de zinc. A. FB.

Sur le glycol et sur les bases triméthyléniques; par M. G. NIEDERIST (2).

Le bromure de triméthylène a été préparé en chauffant vers 40° du bromure d'allyle préalablement saturé à — 24° de gaz bromhydrique; il bout à 161-163°.

Chauffé au réfrigérant ascendant pendant dix-huit heures avec 30-50 fois son poids d'eau, le bromure de triméthylène se transforme en glycol triméthylénique : celui-ci bout à 214,5-215°,5 et cristallise dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther.

Lorsqu'on abandonne pendant quelques jours, en vase scellé et à la température ordinaire, une dissolution de bromure triméthylénique dans trois fois son volume d'alcool absolu, saturé à 0° de gaz ammoniac, la masse se remplit de cristaux formés d'un mélange de bromure d'ammonium et des bromhydrates de deux bases. Ces bromhydrates sont presque insolubles dans l'alcool et très solubles dans l'eau. En solution aqueuse, ils précipitent, l'un par le bromure de cadmium, l'autre par le bromure d'or, en

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2386.

(2) *Monatshefte für Chemie*, t. 3, p. 838.

donnant des sels doubles amorphes qui seront étudiés plus loin.

La potasse concentrée sépare du mélange des deux bromhydrates un mélange des deux bases, sous la forme d'une huile très visqueuse, soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool, insoluble dans l'éther, et qui se décompose par la chaleur.

Les eaux-mères dont on a séparé les cristaux précédents fournissent, par évaporation dans le vide ou au bain-marie, une masse gélatineuse insoluble dans tous les réactifs. Bien lavé à l'eau bouillante, ce corps a donné à l'analyse des chiffres conduisant à la formule : $C^{48}H^{120}Az^{13}Br^{11}$; chauffé avec de la potasse concentrée, il perd tout son brome à l'état d'acide bromhydrique et se convertit sans changer d'aspect en un corps de formule $C^{48}H^{109}Az^{13}$; ce dernier fond à 260° , en se décomposant avec formation de bases volatiles.

Le sel de cadmium a pour formule $C^{16}H^{42}Az^4Br^6Cd$: c'est une masse amorphe blanche, insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau chaude, qui la transforme à la longue en une masse gélatineuse insoluble. La soude en précipite le cadmium, et on obtient, par l'évaporation du liquide filtré, la base libre sous la forme de flocons blancs qui n'ont pu être purifiés. En solution chlorhydrique ou bromhydrique, cette base précipite par le tannin, l'iodure de potassium ioduré, les chlorures de zinc, d'or, de platine, le chlorure mercurique, le bromure d'or.

Le sel d'or, correspondant à la seconde base se présente en flocons rouge-brique, qui, après dessiccation dans le vide, passent au rouge grenat. Il paraît avoir pour formule $C^{12}H^{35}Az^5Au^4Br^7$; il est très soluble dans l'eau chaude, qui le décompose à la longue avec formation d'or réduit.

Le bromhydrate, obtenu en décomposant le sel d'or par l'hydrogène sulfuré et en évaporant, est en flocons blancs amorphes, presque insolubles dans l'alcool, ayant pour composition : $C^{12}H^{35}Az^5Br^4$. La base libre, obtenue en décomposant le bromhydrate par la potasse, se présente en flocons blancs qui n'ont pu être purifiés.

AD. F.

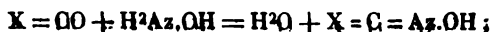
Sur la constitution des corps nitrosés ; par MM. V. MEYER et M. CERESOLE (1).

Les nitrosoacétones et les corps analogues ne renferment pas le groupe nitrosyle AzO ; il paraît infiniment plus probable qu'ils

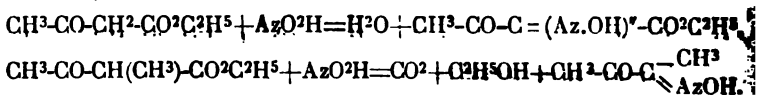
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 3067.

contiennent un groupement *oxymide* ($= \text{Az} \cdot \text{OH}$ ou $-\text{AzH} \cdot \text{O}-$) *bivalent*. Cette manière de voir repose sur un certain nombre de faits difficiles à comprendre dans l'hypothèse du groupement nitrosyle :

1° La formation des nitrosoacétones au moyen de l'hydroxylamine s'explique très simplement par l'équation :



2° Tandis que l'acétylacétate d'éthyle se transforme par l'acide nitreux en nitrosoacétylacétate d'éthyle, ses homologues supérieurs sont décomposés par ce réactif, avec formation d'une nitrosoacétone :



Ce résultat, inexplicable dans l'hypothèse du groupement nitrosyle est, au contraire, aisé à concevoir, si l'on admet dans les nitrosoacétones le groupement *oxymide* : ce groupement *bivalent* ne peut entrer dans une chaîne telle que $=\text{CH} \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^5$, sans la couper et en éliminer tout d'abord $\text{CO}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^5$;

3° Tandis que les acides acétylacétiques monosubstitués (méthylacétylacétique, éthylacétylacétique) sont décomposés par l'acide nitreux, avec formation de la nitrosoacétone correspondante, les acides acétylacétiques bisubstitués (diméthylacétylacétique, etc.) ne sont pas altérés par ce réactif. Ce résultat s'explique aisément : en perdant CO^2 , les acides acétylacétiques monosubstitués donnent lieu à la formation d'un groupement CH^3 , dans lequel les deux atomes d'hydrogène peuvent ensuite être remplacés par l'oxymide *bivalent* ; les acides acétylacétiques bisubstitués, au contraire, ne donnent rien de semblable ;

4° Les nitrosoacétones perdent, par l'action de l'acide chlorhydrique concentré et chaud, tout leur azote à l'état d'hydroxylamine, $\text{H}^2\text{Az} \cdot \text{OH}$; il paraît donc naturel d'admettre qu'elles renferment tout formé le groupe $\text{Az} \cdot \text{OH}$;

5° Les nitrosoacétones ne donnent pas la réaction de Liebermann, qui est cependant commune à tous les véritables corps nitrosés : il est donc probable qu'elles renferment un groupement autre que le nitrosyle ;

6° Les nitrosoacétones possèdent des propriétés acides et sont susceptibles de former des éthers en fonctionnant comme acides

monobasiques. C'est ainsi qu'en traitant par le sodium et le chlorure de benzyle la nitrosoacétone, on obtient un éther benzylique, qui est isomérique avec la benzylnitrosoacétone préparée au moyen de l'acide benzylacétylacétique. Ces faits sont faciles à concevoir dans l'hypothèse du groupement oxymide, et l'isomérisie des dérivés benzyliques s'explique par les formules :



En raison des faits qui précèdent, les auteurs proposent de donner aux nitrosoacétones et aux corps analogues le nom de corps isonitrosés.

AD. F.

Sur une nouvelle série de corps gras azotés, les acides azauréliques ; par M. V. MEYER et E. CONSTAN (1)

Les auteurs ont déjà fait connaître l'acide éthylazaurélique ou nitroso-azoéthane, $\text{Az}^2(\text{C}^2\text{H}^4.\text{AzO})^2$, sa préparation et ses principales réactions (t. 30, p. 588). Dans le présent mémoire, ils font connaître, en outre, le dérivé propylique et les tentatives faites pour obtenir l'acide méthylazaurélique.

Acide propylazaurélique. — On le prépare en réduisant l'acide propylnitrolique par l'amalgame de sodium, en suivant la marche indiquée pour le dérivé éthylé. Il se présente en cristaux microscopiques rouge-aurore, transparents, fusibles à $127^\circ,6$. Il ressemble à l'acide éthylé, mais est plus soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il a pour composition $\text{C}^3\text{H}^6\text{Az}^2\text{O}$, soit $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4\text{O}^2$.

Acide méthylazaurélique. — On ne l'a obtenu qu'amorphe ; c'est une poudre jaune qui détone au-dessus de 100° sans fondre. Cette circonstance rend son analyse difficile, et les chiffres obtenus pour l'azote ne satisfont pas bien à la formule $\text{CH}^3\text{Az}^2\text{O}$.

Voici comment les auteurs préparent l'acide méthylnitrolique, qui sert à obtenir ce corps : On dissout un gramme de nitrométhane et un $1^{\text{er}},6$ de nitrite de potassium (1 moléc.), chacun dans 10^{cc} d'eau, on mélange les solutions, on y ajoute de la glace, puis $1^{\text{er}},5$ d'acide sulfurique, qu'on étend d'eau et qu'on refroidit. On verse alors dans le mélange de la potasse froide, jusqu'à ce que la coloration rouge n'augmente plus, puis on la fait de nouveau disparaître exactement par de l'acide sulfurique étendu. On agite alors la solution jaune (qui occupe environ 50 à 60^{cc}), renfermant

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 214, p. 328 à 353.

l'acide méthylnitrolique, avec trois fois son volume d'éther, et on abandonne l'éther à l'évaporation.

RÉACTIONS DES ACIDES AZAUROLIQUES. — L'action de la chaleur, des acides étendus, de l'hydrogène naissant, de l'ammoniaque, sur ces composés leur fait perdre 1 atome d'azote et donne naissance à un composé très stable, que les auteurs nomment *leucazone*. Ainsi l'acide éthylazaurolique fournit l'*éthyl-leucazone*, $C^4H^7Az^3O$.

Action de HCl. — Cet acide étendu agit sur l'acide éthylazaurolique au bain-marie, en produisant un vif dégagement de gaz et une solution incolore qui laisse, par l'évaporation, une masse blanche déliquescence. Ce corps présente les réactions des composés hydroxylamiques et la composition du *chlorhydrate d'éthylidène-hydroxylamine*, $CH^3.CH(AzH.OH)^2.HCl$. En cherchant à obtenir le sulfate de cette base, les auteurs ont obtenu non le sel cherché, mais un mélange insoluble dans l'alcool absolu, en partie soluble dans l'alcool à 90 centièmes. La portion soluble est le *sulfate d'éthylleucazone*; la portion insoluble est le *sulfate d'hydroxylamine*.

Le sulfate d'éthylleucazone $(C^4H^7Az^3O)^2SO^4H^2$, cristallise dans l'alcool en prismes incolores, transparents et brillants, fusibles à $161^{\circ},5$. La *leucazone* libre, $C^4H^7Az^3O$, cristallise dans l'alcool bouillant en cristaux nacrés blancs, fusibles à $158-158^{\circ},5$. C'est un *acide amidé*, rougissant le tournesol, s'unissant aux acides aussi bien qu'aux bases et aux sels. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

La *leucazone barytique*, $(C^4H^6Az^3O)^2Ba$, est une poudre déliquescence blanche.

Le *nitrate leucazone-argentique*, $C^4H^7Az^3O.AzO^3Ag$, est un précipité cristallin peu soluble dans l'eau bouillante. L'oxydation de l'éthylleucazone fournit de l'acide acétique.

Les auteurs représentent la décomposition de l'acide éthylazaurolique par HCl par l'équation :



L'oxygène qui figure dans cette équation agit comme oxydant sur une autre portion d'acide azaurolique, en donnant de l'acide acétique, du protoxyde d'azote et de l'azote.

Action de AzH^3 . — Elle donne lieu aux mêmes produits : seulement, l'hydroxylamine ne se retrouve pas parmi ceux-ci, l'am-

moniaque concentré la détruisant, ainsi que les auteurs s'en sont assurés directement.

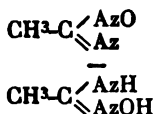
L'hydrogène naissant, produit par l'amalgame de sodium, fournit également de la leucazone ; mais il agit sur l'hydroxylamine produite en même temps, pour donner de l'ammoniaque :



Action de la chaleur. — Chauffé à 150°, l'acide éthylazaurolique donne un dégagement d'azote et de protoxyde d'azote et un résidu d'où l'on retire facilement de l'éthyle-leucazone. On obtient ce produit plus nettement lorsqu'on fait bouillir jusqu'à décoloration la solution orangée d'acide éthylazaurolique dans l'acide acétique. On étend d'eau, on évapore à sec et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool. La décomposition de l'acide éthylazaurolique par la chaleur s'explique, si on néglige l'azote dégagé, par l'équation :



Le dédoublement de l'acide azaurolique, dans toutes ces circonstances, conduit à penser que la constitution de ce produit n'est pas symétrique et qu'elle est représentée par le schéma,



quoique la formule symétrique, admise antérieurement, rende mieux compte d'autres faits, notamment de la production de l'acide azaurolique par le dinitréthane. ED. W.

Sur les éthers nitrophéniliques de l'acide formique tribasique ;
par M. A. WEDDIGE (1).

Ether orthonitrophénylique, $CH(OC^6H^4AzO^3)^3$. — On chauffe à 140-150°, pendant dix heures, un mélange de chloroforme, de nitrophénate de potassium et d'alcool. Le produit est soumis à l'ébullition avec une solution faible de carbonate de sodium et filtré : le résidu insoluble est purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant. On obtient ainsi de longues aiguilles incolores, fusibles à 182° ; ce corps se décompose par la distillation.

Ether paranitrophénylique. — On le prépare comme le précé-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. 26, p. 444.

dent, en substituant le paranitrophénate de potassium au composé ortho. Il se présente en aiguilles fusibles à 232°.

Par réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, les deux éthers précédents se transforment en bases cristallisées ayant pour formule $\text{CH}(\text{OC}^6\text{H}^4\text{AzH}^3)^2$. AD. F.

Sur l'orthoformiate triphénylique ; par M. F. TIEMANN (1).

L'action du chloroforme sur une solution alcaline de phénol fournit les aldéhydes salicylique et paroxybenzoïque, en même temps que des matières colorantes. Mais le rendement est très éloigné de la théorie. Cela tient à ce qu'il se produit de l'orthoformiate triphénylique, $\text{CH}(\text{OC}^6\text{H}_5)^3$. Ce produit est enlevé par l'éther à la solution alcaline. Pour le purifier, on redissout le résidu de la solution étherée dans le chloroforme, on agite la solution avec de la potasse pour enlever le reste du phénol, on distille le chloroforme et on fait cristalliser le résidu dans la benzine bouillante, puis dans l'alcool.

L'orthoformiate de phényle pur est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine bouillante et l'alcool bouillant. Il cristallise en longues aiguilles blanches et fond à 71°,5. On ne peut le distiller sous la pression ordinaire ; mais, sous une pression de 50 à 55^{mm}, il passe sans altération à 260-270°. Il n'est pas saponifié par les alcalis bouillants ; mais les acides le dédoublent facilement en phénol et acide formique. L'ammoniaque alcoolique est sans action à 200°. Distillé dans le vide avec de l'anhydride borique, il fournit une substance cristallisée renfermant du bore et une huile neutre. L'auteur espère arriver ainsi au formiate de phényle ordinaire, encore inconnu.

ED. W.

Sur quelques dérivés de l'acide citraconique ; par MM. G.-L. CIAMICIAN et M. DENNSTEDT (2).

L'imide de l'acide citraconique a été obtenu par Gottlieb (3) sous la forme d'une masse résineuse, amorphe, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Les auteurs prouvent que le corps obtenu par Gottlieb est un mélange de plusieurs composés, possédant à peu près la même composition centésimale que l'imide citraconique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2685.

(2) *Gazzetta chimica italiana*, t. 12, p. 500.

(3) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 77, p. 271.

En opérant d'après les indications de Gottlieb, les auteurs ont obtenu une résine d'un jaune clair, qui a été distillée à feu nu. Au-dessus de 180° , il passe une huile jaune qui se solidifie par le refroidissement ; il se dégage en même temps beaucoup d'ammoniaque. Vers la fin, il distille une petite quantité d'une huile brune incristallisable, dont les vapeurs rougissent un copeau de sapin (réaction du pyrrol). Il reste dans la cornue un charbon noir friable.

Pour purifier la matière obtenue, on la presse dans du papier à filtrer pour la débarrasser de l'huile, et on la fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau bouillante.

On obtient alors de magnifiques aiguilles incolores, fusibles à $109-110^{\circ}$, constituées par la véritable imide de l'acide citraconique, $C^8H^5AzO^2$. Ce corps est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool froids, ainsi que dans l'éther. Il a une réaction neutre. Il forme avec une dissolution ammoniacale d'argent un composé peu soluble dans l'eau.

400 grammes d'acide citrique ont fourni 81 grammes de résine, d'où on a pu retirer $13^{\text{gr}},5$ d'imide pure. G. M. B.

Sur l'acide propargylique ; par M. E. BANDROWSKI (1).

Dans un mémoire précédent (t. 36, p. 385), l'auteur a étudié l'action de l'eau à chaud sur le sel acide de l'acide acétylène-dicarbonique. Le corps ainsi obtenu C^3KHO^2 est le sel H^2O potassique de l'acide propargylique.

On l'isole en neutralisant par l'acide sulfurique dilué la solution décomposée du sel C^3KHO^2 ; on agit avec l'éther ; la dissolution étherée est desséchée par $CaCl^2$ et l'éther évaporé au bain-marie. Il reste une liqueur d'un brun clair, très acide, douce d'une odeur spéciale. Ce liquide est soumis à la distillation fractionnée. On arrête la distillation à 154° , car au-dessus de cette température il y a décomposition. On obtient ainsi trois corps : un liquide bouillant de $100-125^{\circ}$; une seconde fraction qui passe à $125-154^{\circ}$, et un résidu qui cristallise en partie par le refroidissement.

Fraction $100-125^{\circ}$. — On lave le liquide distillé à l'eau, on le dessèche sur du $CaCl^2$ et on le rectifie. Il passe un liquide incolore, qui bout à $117-119^{\circ}$ et qui est constitué par l'éther propargylique, $C^3HO^2(C^2H^3)$.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2698.

L'éther propargylique est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Il précipite les solutions ammoniacales des deux chlorures de cuivre.

Fraction 125-154°. — On ne parvient pas à en isoler un corps à point d'ébullition constant, car la substance se décompose en partie à la distillation. La majeure partie du liquide qui passe à 140-145° est constituée par l'acide propargylique.

Ce corps forme un liquide incolore, qui se solidifie à 4° en cristaux soyeux, fusibles à 6°; il se décompose en partie lorsqu'on le distille; son point d'ébullition paraît être situé vers 144°.

L'acide propargylique est doué d'une odeur acétique très forte; il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme. Il se colore en brun à l'air.

Il est précipité par la solution ammoniacale de nitrate d'argent; le précipité fait explosion par le choc.

L'acide propargylique réduit le nitrate d'argent en solution aqueuse, tout comme l'acide formique. Ses sels sont cristallins et très solubles dans l'eau.

L'amalgame de sodium le transforme en acide propionique.

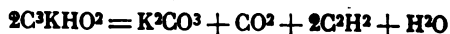
Les hydracides réagissent énergiquement sur l'acide propargylique, en donnant des dérivés du type $C^3H^5RO^2$, appartenant à la série acrylique. On a obtenu ainsi :

L'acide chloracrylique, fondant à	84°
— bromacrylique —	53°
— iodacrylique —	139-140°.

L'acide propargylique absorbe rapidement le brome. On obtient un liquide lourd, huileux, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude. Il bout à 180°, en se décomposant complètement; il se forme de l'acide bromhydrique, du brome, de l'eau, et il distille une huile qui se solidifie en cristaux magnifiques, fusibles à 85-86°: ces cristaux sont constitués par l'acide dibromacrylique, $C^3H^3Br^2O^2$.

Résidu cristallin. — On sépare les cristaux par le chloroforme, qui enlève seulement l'eau-mère. Ils sont constitués probablement par de l'anhydride acétylène-dicarbonique, d'après l'analyse du sel de plomb qui en dérive. On en obtient des quantités très faibles.

Le propargylate de potassium en solution aqueuse, soumis à une ébullition prolongée, se décompose d'après l'équation :



Cette décomposition explique celle de l'acide acétylène-dicarbonique et de ses sels. Il se forme d'abord du propargylate, qui est décomposé lentement. Lorsque la dissolution a acquis une réaction neutre, elle contient surtout du propargylate, à côté de petites quantités de sel potassique inaltéré de l'acide acétylène-dicarbonique et de carbonate de potassium, qui se neutralisent réciproquement.

G. DE B.

**Sur la stabilité du triméthylcarbinol ;
par M. Br. PAWLEWSKI (1).**

L'auteur a déterminé la densité de vapeur du triméthylcarbinol, et a trouvé qu'elle est normale à des températures allant jusqu'à 337°. Le point critique est situé à 234°,9.

G. DE B.

Synthèse de l'acide urique ; par M. J. HORBACZEWSKI (2).

L'auteur porte rapidement à 200-230° un mélange de glyocolle et d'urée, et maintient cette température jusqu'à ce que la masse prenne une coloration brun jaunâtre ; il laisse alors refroidir, reprend le produit par la potasse diluée, sursature la solution par le chlorure d'ammonium et précipite par un mélange de nitrate d'argent ammoniacal et de mixture magnésienne. Le précipité est lavé à l'eau ammoniacale et décomposé par le sulfure de potassium : la solution filtrée, acidulée par l'acide chlorhydrique et évaporée au bain-marie, laisse déposer un corps qui ne diffère de l'acide urique *que par sa plus forte teneur en hydrogène* (1,5 0/0.)

AD. F.

**Combinaisons de la série du pyrrol ; par MM. G.-L. CIAMICIAN
et M. DENNSTEDT (3).**

Tétroluréthane $C^4H^4=Az-CO.OC^2H^5$. — On fait réagir le chlorocarbonate d'éthyle en solution étherée sur la combinaison potassique du pyrrol ; l'action commence à froid, on l'achève au bain-marie : il se dépose du chlorure de potassium, un peu de rouge de pyrrol, et il se forme un liquide huileux qu'on purifie en le lavant à l'eau, en le séchant sur le chlorure de calcium, et enfin en le distillant. La *tétroluréthane* bout à 180°, sous la pression de 770^{mm} : c'est un liquide incolore, réfringent, doué d'une odeur agréable ; il est plus lourd que l'eau, dans laquelle il est

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 3034.

(2) *Monatshefte für Chemie* t. 3, p. 796.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2579.

presque insoluble. L'acide chlorhydrique le revivifie; les alcalis bouillants le décomposent avec formation de carbonate, d'alcool et de pyrrol.

Tétrolurée $C^4H^4 = Az \cdot CO \cdot AzH^2$. — On chauffe à 110° , pendant 4 heures, un mélange de tétroluréthane et d'ammoniaque: il suffit d'évaporer ensuite au bain-marie pour obtenir la tétrolurée en cristaux incolores, fusibles à $167-168^\circ$, très solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool; ce corps est volatil et peut être sublimé. Chauffé à 130° avec l'ammoniaque, la tétrolurée se décompose en donnant de l'alcool, de l'urée et du pyrrol.

Allylpyrrol $C^4H^4 = Az \cdot C^3H^3$. — On fait réagir au bain-marie une solution étherée de bromure d'allyle sur le pyrrol potassé; on chasse ensuite l'éther par évaporation, on lave le résidu à l'eau, on le sèche sur le chlorure de calcium et on le distille dans le vide: l'allylpyrrol bout à 105° , sous une pression de 48^{mm} ; il n'est pas distillable à la pression ordinaire. C'est un liquide incolore, d'odeur allylique, qui brunit lentement à l'air; il est presque insoluble dans l'eau; il se dissout en rouge dans l'acide chlorhydrique, et la solution ainsi obtenue laisse déposer, par addition d'eau, une matière amorphe, analogue au rouge de pyrrol. L'allylpyrrol donne avec le chlorure mercurique un précipité blanc.

Tétra-iodopyrrol C^4HI^4Az . — Le pyrrol potassé est traité à froid par une solution étherée d'iode tant que celle-ci se décolore: la réaction terminée, on chasse l'éther au bain-marie, puis on reprend le résidu par l'alcool bouillant en présence de noir animal. La solution alcoolique est précipitée par l'eau et le produit ainsi obtenu purifié par cristallisation dans l'alcool chaud. On obtient finalement des prismes incolores, ayant pour formule C^4HI^4Az . Ce corps est soluble dans l'alcool chaud, l'éther, l'acide acétique cristallisable, insoluble dans l'eau et dans les acides. Il se décompose à $140-150^\circ$ avant de fondre. L'acide chlorhydrique le décompose à l'ébullition.

Sa solution alcoolique donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc qui noircit immédiatement, et avec le chlorure mercurique une coloration verte. Traité à chaud par l'anhydride acétique ou le chlorure d'acétyle, le tétra-iodopyrrol perd de l'iode et paraît fournir la combinaison $C^4H^3IAz \cdot C^2H^3O$.

Par simple dissolution dans la soude ou la potasse alcoolique, ou bien dans l'éthylate de sodium ou de potassium, le tétra-iodo-

pyrrol formé une combinaison cristallisable et soluble dans l'eau, qui est décomposée par les acides et même par le gaz carbonique avec régénération du tétra-iodopyrrol. AD. F.

Action du chlorure de cyanogène sur le composé potassique du pyrrol; par MM. G.-L. CIANICIAN et M. DENNSTEDT (1).

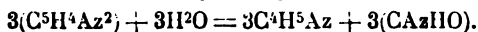
Lorsqu'on fait passer un courant de chlorure de cyanogène à travers de l'éther contenant en suspension du pyrrol potassique, il y a une absorption, accompagnée d'une élévation de température. Lorsque le gaz n'est plus absorbé, on interrompt l'opération et on distille l'éther au bain-marie. Il reste un liquide brun, doué d'une odeur particulière, qui n'a pu être purifié par distillation fractionnée. Au bout d'un temps assez long, il y a polymérisation.

Le liquide se transforme en une masse cristalline qui, convenablement purifiée par des cristallisations dans l'alcool bouillant, donne des aiguilles ressemblant au coton de verre, fusibles à 210°.

Leur formule est $(C^4H^4Az - \dot{C}Az)^n$, où n est probablement égal à 3. Ce serait donc une tétrol-cyanuramide.

Ce corps est peu soluble dans l'alcool; il se volatilise au-dessus de 300° en se décomposant en partie.

L'acide chlorhydrique concentré, ainsi que l'acide nitrique dilué, ne l'attaquent pas. Traité par la potasse alcoolique, il se transforme en pyrrol et en acide cyanurique :



G. DE B.

Sur les azylines, série homologue de bases azotées;
par MM. E. LIPPMANN et F. TLEISNER (2).

Les auteurs nomment azylines des composés azotés où le groupe $(Az-Az)^{IV}$ remplace l'hydrogène du noyau benzénique. On les obtient en faisant agir l'oxyde azotique sur les bases aromatiques tertiaires.

Les azylines sont des matières colorantes rouges, cristallines, insolubles dans l'eau, solubles en pourpre dans l'acide chlorhydrique, en vert-émeraude dans l'acide acétique. Les points de fusion de ces corps sont de plus en plus bas à mesure qu'on s'élève dans la série. Elles forment des chlorures doubles qui se présentent en cristaux à éclat cantharidé.

Le chlorure stanneux, ainsi que l'acide iodhydrique et le phos-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 64.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2136.

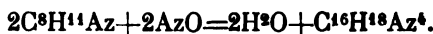
phore, les transforment en dérivés hydrogénés incolores, assez instables. Les acides minéraux décomposent les azylines avec formation d'ammoniaque. Les halogènes donnent lieu à des phénomènes de substitution. Les iodures alcooliques les transforment en ammoniums quaternaires. L'acide nitreux les transforme en produits nitrosés, qui donnent la réaction de Liebermann avec le phénol et l'acide sulfurique.

Les azylines suivantes ont été surtout étudiées :

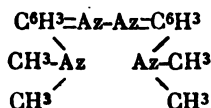
Azyline de la diméthylaniline. — On l'obtient en faisant passer pendant 15 jours un courant de bioxyde d'azote dans une solution alcoolique de diméthylaniline. Ce corps a été décrit par M. Frankland (1).

En prolongeant l'action de AzO, il se forme de la diphenylène-diamine tétraméthylée, à côté d'une matière colorante bleue.

La formation de l'azyline a lieu d'après l'équation :



La formule de constitution de ce produit serait alors exprimée par le schéma suivant :



et, en général, les azylines pourraient être représentées par l'expression : $R^2Az - C^6H^3 = Az - Az = C^6H^3 - AzR^2$, où R indique un radical alcoolique quelconque. L'azyline fond à 266°.

L'azyline de la diméthylaniline, oxydée par le permanganate de potassium à froid, a donné de l'anhydride carbonique et de l'acide oxalique. Le *picrate* de la base s'obtient en mélangeant des solutions benzéniques de la base et d'acide picrique. Aiguilles vertes, contenant de l'alcool de cristallisation.

Azyline de la diéthylaniline. — On la prépare comme le corps précédent. Elle forme des aiguilles rouges, solubles dans l'alcool chaud, très solubles dans le chloroforme, fusibles à 170°. Le *picrate* forme des aiguilles jaunes, très peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Azyline de la dipropylaniline. — Ce corps cristallise très bien et fond à 90°.

(1) *Ann. Chem. Pharm.*, t. 99.

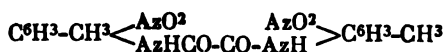
Azylene de la dibutylaniline. — Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 158°.

Azylene de la diamylaniline. — Cristaux rouges, solubles à chaud dans l'alcool, fusibles à 115°.

G. DE B.

Sur les dérivés oxaliques de la métanitroparatoluidine et du métapara-diamidotoluène ; par M. O. HINSBERG (1).

En chauffant ensemble à 110-130° la métanitroparatoluidine et l'acide oxalique, on obtient deux combinaisons : la *nitro-oxalytoluidide*, décrite par Rudolph et dont la formule est



et l'acide *nitro-oxalytoluidique* :

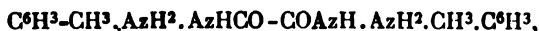


Ce corps cristallise dans l'alcool étendu en lamelles orangées, qui perdent leur molécule d'eau à 100° et se décomposent à 150°.

L'*éther éthylique* fond à 127-128° et est décomposé par les alcalis concentrés en nitrotoluidine, acide oxalique et alcool.

Le *sel de sodium*, $\text{C}^9\text{H}^7\text{Az}^3\text{O}^5\text{Na} + \text{H}^2\text{O}$, est très soluble ; le *sel de baryum*, $\text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{Az}^4\text{O}^{10}\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$, est peu soluble dans l'eau.

La *nitro-oxalytoluidide*, réduite par le zinc et l'acide acétique, fournit de l'*oxalyldiamidotoluène*,



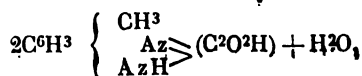
qui se dépose de sa solution dans un mélange d'alcool et d'éther de pétrole en petites aiguilles incolores, très peu solubles dans l'eau. Chauffé vers 300°, ce corps se décompose en perdant 2 molécules d'eau et produisant une anhydrobase. Le *sulfate* de l'oxalyldiamidotoluène, $2\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{Az}^4\text{O}^2, \text{H}^2\text{SO}^4, 5\text{H}^2\text{O}$, cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau, dont la solution présente une fluorescence bleue. Le *chlorure*, $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{Az}^4\text{O}^2, 2\text{HCl}, \text{H}^2\text{O}$, perd tout son acide à 100° ; le *chloroplatinate*, $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{Az}^4\text{O}^2, 2\text{H}^2\text{PtCl}^6$, est un précipité jaunâtre, amorphe.

L'*anhydrooxalyldiamidotoluène*, dont la formation vient d'être indiquée, présente les propriétés de l'oxalyldiamidotoluène. Son *sulfate*, $2\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{Az}^4, 4\text{H}^2\text{O}$, cristallise en aiguilles jaunâtres. Le

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2690.

chlorure, $C^{16}H^{14}Az^1, 2HCl$ perd son acide à chaud, de même que l'acétate.

La réduction de l'acide nitrooxalytoluidique par le zinc et l'acide acétique fournit de l'acide anhydroamidooxalytoluidique,



qui cristallise dans l'eau en aiguilles incolores, très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau, présentant des propriétés acides très faibles, fusibles avec décomposition partielle au-dessus de 300° . L'auteur a préparé ses sels de *sodium* et de *baryum*, ainsi que l'acétate, $C^9H^8Az^2O^2, CH^3CO^2H$, que l'eau décompose à chaud.

L'auteur ne se prononce pas nettement sur la constitution de cet anhydride; il pense qu'une molécule de la combinaison amidée perd une molécule d'eau, et que les deux molécules du composé formé cristallisent en fixant une molécule d'eau de cristallisation.

A. FB.

Sur les acides gaïaconique et gaïarétique (note préliminaire);
par H. J. HERZIG (1).

L'acide gaïaconique, traité en solution étherée par l'acide nitreux, se transforme en dinitrogaïacol, fusible à $122-128^\circ$. Chauffé en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique saturé à 0° , il fournit du chlorure de méthyle et de la pyrocatechine; cette réaction s'accomplit en huit heures, à $130-140^\circ$.

L'acide gaïarétique, chauffé en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique saturé à 0° , fournit du chlorure de méthyle, de la pyrocatechine et un corps cristallisé en aiguilles fusibles à $183-185^\circ$, non sublimables.

Sous l'action de l'anhydride acétique, les acides gaïaconique et gaïarétique donnent des dérivés acétylés dont l'étude n'est pas encore achevée.

AD. F.

Action de l'acide nitreux sur le gaïacol; par M. J. HERZIG (2).

Une solution de gaïacol dans dix fois son poids d'éther est traitée à 0° par un courant d'acide azoteux, jusqu'à ce qu'il se dégage de l'acide carbonique. On agite alors avec de l'eau glacée; il se dépose à la surface de séparation des cristaux jaunes, et la solution aqueuse filtrée fournit, après neutralisation exacte par la soude,

(1) *Monatshfte für Chemie*, t. 3, p. 822.

(2) *Monatshfte für Chemie*, t. 3, p. 825.

un dépôt d'une poudre cristalline jaune qui est du *carboxytartrate de sodium*, $C^4H^2O^7Na^2 + 3H^2O$.

Quant aux cristaux jaunes qui se sont séparés en premier lieu, on les fait recristalliser dans l'alcool étendu : on obtient ainsi des aiguilles d'un jaune d'or, fusibles à 122-123°, qui ont l'aspect de l'acide picrique et qui constituent le *dinitrogaïacol*, $C^6H^2(OH)(AzO^2)^2(OCH^3)$.

Traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, le dinitrogaïacol se dissout avec élévation de température; puis la solution se prend par le refroidissement en une masse d'aiguilles blanches, à éclat argentin, qui constituent un chlorure double d'étain et de diamidogaïacol, $C^6H^2(OH)(OCH^3)(AzH^2)^2 \cdot 2HCl \cdot SnCl^2 + H^2O$. Ce sel brunit et se décompose à 100°.

Lorsqu'on décompose ce sel double par l'hydrogène sulfuré, on obtient une solution qui se décompose par l'évaporation au bain-marie, en laissant déposer des résines; cette solution brunit fortement par l'addition de potasse. Traitée par le brome, la solution de chlorhydrate de diamidogaïacol se colore en rouge, puis en brun, et laisse finalement déposer un précipité cristallin d'un jaune clair, fusible à 108-109°, qui n'est autre que de l'*hexabromacétone*, C^3Br^6O .

AP. F.

Sur la constitution de la lophine, de l'amarine et de la glyoxaline ;
par M. F.-E. JAPP (1).

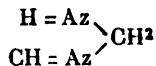
L'auteur discute les formules de constitution données à la lophine et à l'amarine par M. Radziszewski (t. 38 p. 629), en les comparant à celles qu'il a proposées il y a quelque temps (t. 38, p. 628).

Il se propose d'étudier à fond l'action des aldéhydes en présence d'ammoniaque sur les composés qui renferment deux fois le groupe carbonyle ($CO \cdot CO$) :

G. DE B.

Sur la glyoxaline et sur ses homologues ;
par M. Dr. RADZISZEWSKI (2).

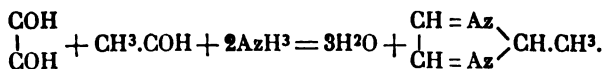
Dans un travail récent sur la lophine (t. 38, p. 629), l'auteur a envisagé cette base comme la glyoxaline triphénylique et a été conduit à représenter la glyoxaline par la formule



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2410.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2706.

Si ce point de vue est fondé, le glyoxal doit fournir des homologues de la glyoxaline par l'action simultanée des aldéhydes et de l'ammoniaque. C'est ce qui a lieu en effet. Si l'on sature de gaz ammoniac, à basse température, un mélange d'aldéhyde et de glyoxal en solution aqueuse, qu'on évapore à sec après 24 heures, avec addition de baryte, pour décomposer les sels ammoniacaux, qu'on épuise le résidu par l'alcool et qu'on traite finalement le résidu de la solution alcoolique par l'éther, ou qu'on le soumette à la distillation, on obtient un composé cristallisable en aiguilles, fusible à 137° et distillant à 267°. Ce corps est soluble dans l'eau, l'alcool, la benzine bouillante. Il a pour composition $C^4H^6Az^2$ et donne un chloroplatinate bien cristallisé. Il est identique avec la *paroxalométhylène* de Wallach et Schulze (t. 30, p. 360) (1) et se forme d'après l'équation :



La paroxalométhylène absorbe le brome et donne un composé insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et cristallisable, fusible à 258° et renfermant $C^4H^3Br^3Az^2$.

L'aldéhyde propionique et le glyoxal fournissent de même, par l'action de AzH^3 , une base cristallisable qui, d'après l'analyse du chloroplatinate, présente la composition de la paroxaléthylène.

ED. W.

Sur la transformation de la toluylène-diamine en un nouvel amidocrésol et en orcline- γ ; par M. O. WALLACH (2).

Pour rechercher si la mono-acétotoluylène-diamine répond à la formule $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(AzH^2)_{(2)}(AzH.COCH^3)_{(4)}$, ou à la formule $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(AzH.COCH^3)_{(2)}(AzH^2)_{(4)}$, l'auteur en a dissous une molécule dans deux molécules d'acide chlorhydrique, et a traité la solution par une molécule de nitrite de sodium. Après refroidissement, lorsque le dégagement d'azote a cessé, il se dépose de longs cristaux jaunes qui, après cristallisation dans l'alcool, se présentent sous la forme de beaux prismes, répondant à la formule $C^6H^3(CH^3)OH.AzH(COCH^3)$ de l'*acétamidocrésol*. Ce corps, assez soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool, se

(1) Par suite d'une faute d'impression, on a indiqué 186 au lieu de 136° pour le point de fusion de ce corps.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2831.

sublime en lamelles fusibles à 224-225° ; la soude le dissout facilement, les acides le reprécipitent inaltéré.

Bouilli pendant un quart d'heure avec dix fois son poids d'acide chlorhydrique à 25 %, l'acétamidocrésol fournit le *chlorhydrate d'amidocrésol*, qui cristallise en belles lamelles brillantes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, se sublimant en petites aiguilles. Le bicarbonate de potassium précipite l'*amidocrésol* de la solution de son chlorhydrate en lamelles solubles dans l'eau chaude, dans l'alcool et l'éther, dans les acides et les alcalis, fusibles à 159-161°, se sublimant sans altération.

Pour déterminer la constitution de ce corps, l'auteur l'a comparé à l'amidocrésol $C^6H^3(CH^3)_{(4)}(AzH^2)_{(2)}(OH)_{(4)}$ obtenu par Knecht t. 38, p. 450). Il a reconnu que la fluorescence bleue que donne ce corps avec l'ammoniaque est due à des impuretés. L'amidocrésol de Knecht, lorsqu'il est pur, est stable à l'air, se sublime facilement, et fond de 138 à 144°. L'auteur considère l'amidocrésol obtenu par lui et fusible à 159-161°, comme un isomère de l'amidocrésol de Knecht, et lui assigne en conséquence la formule $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(OH)_{(2)}(AzH^2)_{(4)}$ d'un dérivé de l'orthocrésol. Par suite, dans la formation de la mono-acétotoluyldiamine, le groupe acétyle se fixe dans la molécule de la toluyldiamine dans la position *para* par rapport au méthyle.

En remplaçant le groupe amidogène de l'amidocrésol par un oxyhydre, on obtient l'*orcine-γ*, corps fusible à 104-105°, identique, comme on devait s'y attendre, avec la crésorcine de Knecht.

A. FB.

Sur quelques dérivés bromés de la toluquinone ;
par MM. F. CANZONERI et G. SPICA (1).

Les auteurs ont soumis la toluquinone à l'action du brome, dans l'espoir de la transformer en un dérivé bromé susceptible de fournir de l'oxytoluquinone par l'action de la potasse. Ils ont obtenu les résultats suivants :

Action du brome sur la toluquinone. — En faisant agir un peu plus d'une molécule de brome sur une molécule de toluquinone en présence d'un peu d'eau, on obtient une masse brune visqueuse, qu'on purifie par des lavages à l'alcool. Il reste une substance jaune, cristalline, que l'on fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool. On obtient finalement des lamelles d'un jaune d'or ;

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 12, p. 469.

ce corps est un dérivé bromé qu'on achève de purifier en le transformant en dérivé hydrogéné, qu'on oxyde ensuite par le chlorure ferrique.

Le produit pur présente la composition d'une *toluquinone tribromée*, $C^6(CH^3)Br^3O^2$. Il fond à 235° , est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et la benzine, peu soluble dans l'alcool froid. Il se dissout également dans la potasse en se résinifiant, et dans l'acide sulfurique; l'eau le précipite inaltéré de cette dernière dissolution.

Hydrotoluquinone tribromée $C^6(CH^3)Br^3(OH)^2$. — On obtient ce corps en faisant passer un courant d'anhydride sulfureux à travers de l'eau contenant en suspension la toluquinone tribromée. On traite la masse, qui est devenue incolore, par l'alcool froid, qui ne dissout que le produit de réduction. On précipite la dissolution alcoolique par l'eau et on fait cristalliser le produit dans l'alcool étendu. Ce corps forme des aiguilles d'un blanc rose, fusibles à $201-202^\circ$.

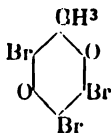
Anilides de la tribromotoluquinone. — En faisant bouillir une dissolution alcoolique de quinone avec un excès d'aniline, il se dépose par le refroidissement de petits cristaux noirs brillants, qui sont constitués par un mélange de plusieurs corps, dans lequel domine probablement l'anilide $C^6(CH^3)Br^3O^2 \cdot (AzHC^6H^5)^2$.

Toluquinone dibromée $C^6H(CH^3)Br^2O^2$. — L'alcool qui a servi au lavage du produit tribromé contient, ainsi que l'eau-mère bromée, une certaine quantité de substance que l'on purifie par des cristallisations répétées dans l'acide acétique étendu. On obtient finalement un corps cristallisant en aiguilles jaunes, assez solubles dans l'alcool, qui fondent à 85° .

Action d'un mélange d'acide sulfurique, de bromure de potassium et de MnO^2 sur le crésylol. — Les proportions à employer sont les suivantes : 10 grammes de crésylol, 160 grammes de H^2SO^4 dilué avec trois fois son volume d'eau, 120 grammes de KBr et 80 grammes de MnO^2 . On chauffe pendant deux heures au bain-marie en agitant constamment. On épuise ensuite par l'éther.

Le liquide éthéré fournit par l'évaporation un résidu formé de trois corps au moins; on n'a pu isoler qu'une substance fusible à 235° , identique à la toluquinone tribromée précédemment décrite. De même, lorsqu'on fait agir sur le crésylol un mélange de brome et d'iode, en présence d'eau, on obtient un mélange de produits bromés dont on peut extraire une certaine quantité de toluqui-

none tribromée. Les auteurs attribuent à ce dernier corps la formule :



G. DE B.

Sur trois nouveaux phénols : l'isopropylmétacrésylol, le diisopropylmétacrésylol et le dipropylmétacrésylol ; par M. G. MAZZARA (1).

L'auteur rend compte de ses études sur les synthèses opérées au moyen du chlorure de magnésium anhydre (t. 30, p. 93).

Isopropylmétacrésylol $C^6H^3 \begin{matrix} \swarrow OH \\ \leftarrow CH^3 \\ \searrow C^3H^7 \end{matrix}$. — On prépare ce phénol

en chauffant pendant 8-10 heures, en vase clos, à 180-200°, 10 grammes de crésylol, 7 grammes d'alcool isopropylique et 20-25 grammes de chlorure de magnésium anhydre. Il est nécessaire d'ouvrir les tubes de temps en temps pour diminuer la pression. On traite la masse par HCl. Le corps huileux qui se sépare est soumis à la distillation ; le liquide distillé est traité par la potasse, qui dissout le phénol formé ; on isole ce dernier en précipitant la dissolution alcaline par l'acide chlorhydrique. Finalement, on purifie la substance par plusieurs distillations fractionnées.

On obtient un liquide légèrement jaunâtre, qui bout à 237°,7 (Barom. = 740^{mm}). Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ce corps donne avec le nitrite de sodium et l'acide acétique un *dérivé nitrosé*, $C^6H^3(OH)(CH^3)(C^3H^7)(AzO)$ qui cristallise en petites aiguilles jaunâtres, fusibles à 165-167°, avec décomposition. L'*éther méthylque* $C^6H^3(OCH^3)(CH^3)(C^3H^7)$ s'obtient en traitant le phénol par la potasse et l'iodure de méthyle. Il constitue un liquide incolore, plus léger que l'eau, qui bout à 215-220°.

Diisopropylmétacrésylol $C^6H^3(OH)(CH^3)(C^3H^7)(C^3H^7)$. — On isole ce corps du produit obtenu lors de la préparation de l'isopropylmétacrésylol. Il est contenu dans la portion insoluble dans la potasse diluée, mélangé à l'éther isopropylique de l'isopropylmétacrésylol. Ce dernier corps est transformé par l'acide iodhy-

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 42, p. 505.

drique en iodure d'isopropyle et isopropylmétacrésylol. On sépare ces deux substances par distillation fractionnée; le phénol diisopropylique passe de 246 à 251°.

Le diisopropylmétacrésylol forme un liquide sirupeux, jaunâtre, doué d'une faible odeur phénique; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, très peu soluble dans l'eau. Il est insoluble dans la potasse étendue et ne se solidifie pas dans un mélange de glace et de sel. Le chlorure d'acétyle l'attaque déjà à froid; il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il se forme un *dérivé acétylé*, qui bout à 255-260°. L'iodure de méthyle transforme le diisopropylmétacrésylol en *éther méthylique*. Ce dernier forme un liquide incolore, plus léger que l'eau, doué d'une odeur assez désagréable. Il bout à 242-245°.

Dipropylmétacrésylol. — Ce corps se prépare comme le *dérivé isopropylique* correspondant, avec l'alcool propylique. Il jouit de propriétés semblables à celles de son isomère, et bout vers 250°. Son *dérivé acétylé* est un liquide mobile qui bout à 255-260°.

G. DE B.

Sur l'orcine et quelques autres dioxytoluènes :
par MM. R.-H.-C. NEVILLE et A. WINTHER (1).

Les auteurs donnent d'abord un historique des recherches exécutées par plusieurs chimistes sur la constitution de l'orcine.

Ils ont cherché à préparer les divers dioxytoluènes par voie synthétique, au moyen de réactions qui excluent toute transposition moléculaire.

Dioxytoluène 1, 2, 5. — On prépare ce corps en partant de l'orthotoluidine mononitrée qu'on obtient par nitration de l'ortho-acétotoluide 1, 2, 5. On dissout 40 grammes de méthanitroorthotoluidine dans 300 grammes d'un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique et d'eau. On ajoute la quantité calculée de nitrite de potassium; le *dérivé diazoïque* qui prend naissance est décomposé par ébullition avec l'acide sulfurique étendu. Il se forme du *méthanitro-orthoxytoluène* $C_6H^3(CH^3)_{(1)}(AzO^2)_{(5)}(OH)_{(2)}$, que l'on purifie par des cristallisations répétées du sel potassique.

Le corps pur se présente sous la forme de fines aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 95°, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ses sels se dissolvent aisément dans l'eau en donnant des solutions jaune-orange. On obtient ~~immédiatement~~

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2976.

diatement ce nitrocrésylol à l'état de pureté, en faisant bouillir la nitrothotoluidine avec de la soude caustique concentrée. Les rendements sont théoriques.

Le méthanitrothoxytoluène est facilement réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique. On élimine l'étain par l'hydrogène sulfuré. Le chlorhydrate du *dérivé amidé* formé cristallise assez facilement. La base libre étant très altérable n'a pas été isolée. On la transforme en dérivé diazoïque et on décompose ce dernier par ébullition avec l'eau chargée d'acide sulfurique. Le liquide filtré est épuisé par l'éther qui dissout le dioxytoluène formé. On évapore l'éther et on purifie le résidu cristallin par des cristallisations dans la benzène.

Le dioxytoluène, $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(OH)_{(2)}(OH)_{(5)}$, forme des lamelles nacrées, fusibles à 124-125°, solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Ce dioxytoluène est identique avec l'hydrotoluquinone étudiée par M. Nietzki (t. 30, p. 181).

Dioxytoluène 1, 2, 4. — Ce phénol se prépare en partant de l'orthonitro-paratoluidine. On transforme d'abord cette dernière en dérivé diazoïque, qui, décomposé par l'eau acide, fournit l'*orthonitro-paroxytoluène* sous la forme de prismes jaunes, fusibles à 77-77,4°. Ce dérivé nitré est soumis à la réduction et le produit réduit est transformé successivement en dérivé diazoïque et en dioxytoluène au moyen du procédé habituellement suivi. Le dioxytoluène $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(OH)_{(2)}(OH)_{(4)}$ forme des cristaux fusibles à 104-105°. Ce corps paraît être identique avec l' α -isoorcine de M. Hakansson (1) et avec le produit récemment obtenu par M. Knecht (t. 30, p. 449).

Dioxytoluène 1, 3, 4. — On obtient ce corps en partant de la méthanitro-paratoluidine fusible à 114-115°. Les rendements en nitroxytoluène sont très faibles. La méthode employée par M. Wagner (2), donne des résultats plus favorables. Voici la meilleure manière d'opérer : on fait bouillir pendant 15 heures 10 grammes de méthanitro-paratoluidine avec 50-100 grammes d'une dissolution à 20 % de soude caustique ; on renouvelle la dissolution alcaline jusqu'à ce que la totalité de la nitrotoluidine soit entrée en dissolution. Il faut éviter une action trop prolongée de la soude qui altère le produit. Les dissolutions alcalines sont réunies, acidi-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 5, p. 1087.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 7, p. 537.

flées par l'acide sulfurique et soumises à la distillation. Le nitro-oxytoluène passe avec les vapeurs d'eau. Les rendements sont théoriques.

Le métanitroparaoxytoluène $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(AzO^2)_{(3)}(OH)_{(4)}$, forme des aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 32-33,4°.

Le métanitroparaoxytoluène est transformé en dioxytoluène- $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(OH)_{(3)}(OH)_{(4)}$ par réduction, transformé en composé diazoïque, etc., d'après les méthodes usuelles. On obtient en définitive le dioxytoluène sous la forme d'une huile soluble dans l'eau, qui n'a pu être suffisamment étudiée. Il paraît être identique au corps obtenu précédemment par MM. Tiemann et Nagajosi. Nagai (t. 29, p. 39 et t. 31, p. 84).

Dioxytoluène 1, 3, 5 (orcine). — Ce corps se prépare en partant de la paratoluidine dinitrée, fusible à 166°. On ajoute peu à peu du nitrite de sodium à un mélange de paratoluidine dinitrée et d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. Tout entre en dissolution. On décompose le produit diazoïque en l'introduisant peu à peu dans de l'alcool chauffé; on distille dans un courant de vapeur d'eau; le dinitrotoluène formé est purifié par cristallisation dans l'alcool. On obtient aussi des aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 92°, 4.

Ce dinitrotoluène $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(AzO^2)_{(3)}(AzO^2)_{(3)}$ se dissout en se chauffant dans le sulfure d'ammonium alcoolique. La dissolution est précipitée par l'eau et le précipité redissous dans l'acide chlorhydrique. L'ammoniaque produit dans la liqueur acide un précipité formé de fines aiguilles qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi des aiguilles rouges fusibles à 98-98°, 4, à côté de petites quantités d'un corps blanc non étudié. Les aiguilles rouges sont constituées par la métanitro-métatoluidine $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(AzO^2)_{(3)}(AzH^2)_{(5)}$. Ce corps est soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine; peu soluble dans l'eau. Ses sels ne sont stables qu'en présence d'un grand excès d'acide.

La métanitro-métatoluidine peut être aisément transformée en métanitro-métoxytoluène en passant par le dérivé diazoïque. On obtient des cristaux qui fondent à 90-91° lorsqu'on les fait cristalliser dans la benzine; leur point de fusion s'abaisse à 60-62° lorsqu'on les fait cristalliser dans l'eau; ce phénomène est dû à la présence d'eau de cristallisation dans ce dernier produit.

Le métanitro-métoxytoluène est réduit par l'étain et l'acide chlor-

hydrique; le métamido-métoxytoluène formé est isolé d'après les méthodes usuelles. Sa transformation successive en dérivé diazoïque et en orcine s'effectue de la manière suivante :

On dissout 1 gramme de chlorhydrate de métamidométoxytoluène dans un mélange chaud de 13 grammes acide sulfurique étendu de son volume d'eau. On dilue la solution avec 100 c. c. d'eau et on l'additionne de 0,6 grammes de nitrite de potassium en refroidissant avec soin. On chauffe la dissolution du corps diazoïque; lorsque la réaction est achevée, on filtre et on épuise par l'éther. Par évaporation de l'éther, on obtient une huile d'un rouge brun, qu'on purifie par distillation et par cristallisation dans la benzine ou dans le chloroforme.

Ce dioxytoluène est identique à l'orcine. Les auteurs ont également remarqué que l'orcine hydratée commence à fondre à 56°; la température à laquelle la fusion est complète varie suivant le mode de chauffage et le degré d'agrégation de la substance employée. L'orcine anhydre fond à 106,5-108°.

On a également cherché à préparer de l'orcine par d'autres méthodes. L'acide bromotoluène-sulfonique (t. 36, p. 242), chauffé à 280-300°, pendant 1 heure avec deux fois son poids de potasse, se transforme en un dioxytoluène qui présente tous les caractères de l'orcine:

La métabromo-métatoluidine (1) se transforme par l'action de $\text{H}_2\text{O}^2\text{H}$ en métabromo-métoxytoluène $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)_{(1)}\text{Br}_{(3)}\text{OH}_{(5)}$ qui forme des aiguilles blanches, fusibles à 56-57°. Ce métabromo-métoxytoluène se transforme en orcine par fusion avec les alcalis. L'orcine se forme aussi en chauffant pendant 2 heures à 280-300° le métadibromotoluène avec de la potasse.

Un cinquième mode de préparation de l'orcine consiste à traiter l'acide orthamidotoluène-sulfonique par l'acide sulfurique fumant à 150-170°. On obtient ainsi un acide disulfoné. Cet acide peut donner un dérivé diazoïque, qui décomposé par l'eau, fournit un dinitrothocrésylol, fusible à 86°. Ce même dérivé diazoïque, soumis à l'action de l'alcool bouillant, se transforme en acide toluène-métadisulfonique $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)_{(1)}(\text{SO}^3\text{H})_{(3)}(\text{SO}^3\text{H})_{(5)}$. Finalement ce dernier donne de l'orcine lorsqu'on le fond avec les alcalis.

Quant à l'orcine obtenue par MM. Vogt et Henninger (t. 17,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 964. — *Bull. Soc. chim.* t. 35, p. 417.

p. 541), en partant de l'acide α -chlorotoluène-sulfonique, elle paraît s'être formée en vertu d'une transposition moléculaire.

Les auteurs résument dans le tableau suivant les principales réactions des différents dioxytoluènes :

RÉACTIONS DES DIOXYTOLUÈNES

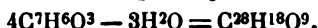
RÉACTIF	1 : 3 : 5	1 : 2 : 5	1 : 2 : 4	1 : 3 : 4
AzH ³ et air humide	Coloration intense violet-rouge, soluble dans les alcalis en violet-rouge — l'acide acétique précipite des flocons rouges.	Brun foncé, soluble en brun dans les alcalis — l'acide acétique précipite des flocons bruns.	Rougeâtre virant successivement au brun, verdâtre, bleu. Le bleu en dissolution diluée dans NaOH. Le bleu vire au rouge par l'acide acétique sans formation de précipité.	
Chlorure de chaux	Violet-rouge intense, qui vire successivement au brun et au jaune.	Vert bleuâtre virant au brun — une dissolution étendue de chlorure de chaux colore en rouge brunâtre.	Jaune.	
Fe ² Cl ⁶	Violet noir intense	Rouge brunâtre — Jaune en solution étendue.	Bleu — disparaît rapidement.	Vert — par addition de AzH ³ ou Na ² CO ³ bleu et finalement violet.
NaOH et air	Rouge.	Vert-bleuâtre magnifique, virant rapidement au brun foncé.	Rouge-rose, puis brunâtre.	—
Chloroforme et NaOH à l'ébullition	Rouge, au bout de quelque temps fluorescence verte — Jaune par transmission.	Brun.	Rouge-rose.	—

G. DE B.

Sur l'acide protocachoutannique et sur les anhydrides des acides-phénols; par M. Hugo SCHIFF (1).

L'auteur a étudié avec plusieurs de ses élèves l'action de l'oxy-chlorure de phosphore sur quelques acides-phénols.

M. G. Puliti a étudié un corps dérivant de l'acide paroxybenzoïque et a trouvé qu'il ne se forme que de la *tétraparoxybenzoïde*, si la température ne dépasse pas 50° :

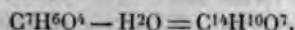


(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2588.

Cette substance forme une poudre blanche, insoluble dans les dissolvants usuels ; la potasse la retransforme en acide paroxybenzoïque.

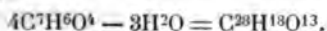
M. Pellizzari a obtenu, au moyen de l'acide méthoxybenzoïque à 40-50°, de la *diméthoxybenzoïde* $C^{10}H^{10}O^2$, soluble dans l'alcool bouillant et de l'*octométhoxybenzoïde* qui est insoluble dans ce dissolvant. Ces produits de condensation n'ont pas de réaction acide et ne se colorent pas par le perchlorure de fer.

L'acide protocachoutannique est le seul acide-phénol qui se comporte comme l'acide gallique avec l'oxychlorure de phosphore et l'acide arsénique, en donnant un véritable acide tannique. Si on fait bouillir une solution aqueuse moyennement étendue d'acide cachoutannique avec de l'acide arsénique, et qu'on ajoute de l'éther après refroidissement, on obtient trois couches. La couche moyenne jaune renferme l'acide tannique formé. Par évaporation on obtient une matière brune, vitreuse, hygroscopique qui est constituée par un acide *diprotocachoutannique*, formé d'après l'équation :



Ce corps est soluble dans l'eau et dans l'alcool ; la dissolution possède toutes les réactions caractéristiques du tannin, dont elle diffère par la coloration verte qu'elle donne avec les sels de fer.

Si l'on fait agir l'oxychlorure de phosphore sur l'acide protocachoutannique en solution étherée, il se forme un acide *tétraprotocachoutannique*



Cet acide ne s'altère pas à l'air ; il se dissout assez facilement dans l'eau, surtout si on l'humecte avec un peu d'alcool. La dissolution présente toutes les réactions du tannin ; elle est colorée en vert par le chlorure ferrique, en rouge clair par les alcalis.

L'auteur admet que les tannins qui se colorent en vert par le chlorure ferrique correspondent aux anhydrides de l'acide protocatéchique, tandis que ceux que le sel de fer colore en bleu sont les anhydrides de l'acide gallique et de ses dérivés.

Il paraît également que les acides-phénols doivent contenir au moins deux groupes OH pour donner naissance à des acides tanniques. Cette règle ne s'applique pas aux acides-phénols sulfonés.

En chauffant à 160° un mélange intime d'acide arsénique et d'acide protocatéchique, il se forme un acide analogue à l'acide ellagique, l'acide *catellagique* formé d'après l'équation :



Ce corps jouit de propriétés semblables à celles de l'acide ellagique ; il se dissout en rouge-orangé dans l'acide nitrique.

L'oxychlorure de phosphore agit sur les acides-phénols comme déshydratant en rivant deux restes de l'acide-phénol pour former un acide tannique. En effet, tous les polyanhydrides ainsi obtenus traités à chaud par l'ammoniaque ou l'aniline, se scindent en donnant en majeure partie l'amide ou l'anilide de l'acide-phénol correspondant.

M. E. Pons a démontré que l'acide digallique, traité par l'ammoniaque, se scinde en *gallamide* et en gallate d'ammonium :



On a obtenu ainsi la gallamide en gros cristaux presque incolores. Ce composé ne forme pas de sels alcalins, n'est pas coloré en rouge par le furfurole, en un mot ne donne pas les réactions des acides aromatiques amidés. La potasse le décompose en ammoniaque et acide gallique. L'anhydride acétique donne un dérivé acétylé qui ne réagit pas avec les sels de fer.

L'aniline bouillante transforme l'acide digallique en *gallanilide*.

G. DE B.

Fusion de l'acide benzoïque avec la potasse ;

par MM. L. BARTH et J. SCHREDER (1).

L'acide benzoïque est chauffé par portions de 100 grammes avec six fois son poids de potasse, jusqu'à ce qu'il se dégage des vapeurs brunes : le produit encore chaud est concassé et versé dans l'acide sulfurique dilué. La solution filtrée abandonne un résidu insoluble A.

La solution, épuisée par l'éther, lui abandonne : de l'acide benzoïque avec des traces d'acide salicylique, corps qu'on peut éliminer par la distillation dans un courant de vapeur d'eau ; un acide précipitable par l'acétate de plomb, l'acide α -oxyisophthalique, et un mélange d'acides *paroxy*-et *métoxy-benzoïque*, non précipitables par l'acétate de plomb.

L'acide α -oxyisophthalique $\text{C}^8\text{H}^6\text{O}^5$, purifié par cristallisation.

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 3, p. 799.

dans l'alcool dilué, se présente en aiguilles fusibles à 288-290°, très peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge-cerise. Il se dissout à chaud dans l'acide sulfurique, avec formation d'un acide dont le sel de baryum est gommeux. Le brome, est sans action sur lui à froid. Traité à chaud par le brome en présence d'eau, il fournit du bromure de tribromophénol mélangé de tribromophénol.

Résidu A. — Ce produit, épuisé par l'eau bouillante, se scinde en une portion insoluble B, et en une portion soluble. La solution laisse déposer par le refroidissement des flocons jaunes amorphes que l'on épuise par la benzine. Ce liquide abandonne par l'évaporation des cristaux blancs, distillables au-dessus de 300°, solubles dans le xylène, et qui constituent un mélange de deux acides.

Pour séparer ces deux acides, on les dissout dans l'ammoniaque et on ajoute du chlorure de baryum: il se fait un précipité laconneux, d'où l'on extrait par l'acide chlorhydrique de l'acide *paradiphényl-carbonique*, $C^{13}H^{10}O^2$, fusible à 216-217°, tandis qu'il reste en solution le sel de baryum d'un acide fusible à 160-61°, qui a également pour composition $C^{13}H^{10}O^2$, et qui, différant des deux acides para- et orthodiphénylcarboniques, ne peut être que l'acide *méta*.

Cet acide est très soluble dans l'éther, la benzine, le xylène; la *igroïne*, l'acide acétique cristallisable, peu soluble dans l'eau. Son *éther éthylique* est un liquide oléagineux, bouillant à température élevée, et ayant pour formule $C^{13}H^{14}O^2$. Le sel de *baryum* $(C^{13}H^9O^2)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$, cristallise en aiguilles qui perdent à 180° leur eau de cristallisation; le sel de *calcium* $(C^{13}H^9O^2)_2Ca + 3H_2O$ perd son eau à 200°; le sel de *cuivre* est un précipité amorphe bleu verdâtre; le sel d'*argent* un précipité amorphe blanc. Le sel d'*ammonium* est instable et se décompose par l'évaporation de ses solutions au bain-marie; le sel de *sodium*, $C^{13}H^9O^2Na + 2H_2O$ est une masse confusément cristalline, qui perd son eau à 130°.

Chauffé avec de la chaux, l'acide métadiphénylcarbonique fournit du diphenyle; oxydé par le mélange chromique, il donne de l'acide isophtalique.

Le produit d'où la benzine a extrait le mélange des deux acides diphenylcarboniques abandonne à l'éther, après le traitement à

la benzine, un corps cristallisé, fusible à 187°, qui d'après l'analyse paraît isomérique avec la triphényl-benzine.

Résine B. — Ce produit abandonné à l'acide acétique cristallisable bouillant des flocons jaunes amorphes renfermant C=69,9 %, H=4,1 %; et aux alcalis une poudre presque noire, insoluble dans les acides, qui a donné à l'analyse C=78,3; H=3,96 %.

AD. F.

Sur les acides allyl-oxybenzoïques; par M. S. SCICCHILONE (1).

Acide allyl-salicylique $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{COOH}^{(1)} \\ \text{OC}^3H^5_{(2)} \end{smallmatrix}$. — On obtient l'éther méthylque de cet acide en chauffant pendant neuf heures à 120° de l'essence de gautheria (salicylate de méthyle) avec de l'iodure d'allyle et de la potasse alcoolique; on ajoute de l'eau à la masse pour séparer l'iodure de potassium formé; on purifie le produit par plusieurs distillations fractionnées.

Cet éther $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{COOCH}^3 \\ \text{OC}^3H^5 \end{smallmatrix}$ bout à 245°; il est doué d'une odeur agréable aromatique. Par saponification avec la potasse aqueuse, il se transforme en acide allyl-salicylique; on précipite le liquide alcalin par l'acide chlorhydrique et on purifie le produit par des cristallisations répétées dans l'alcool étendu.

L'acide allyl-salicylique forme de longues aiguilles incolores, inodores et sans saveur; il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme. Ses dissolutions sont colorées en violet foncé par le perchlorure de fer.

Acide allyl-paroxybenzoïque $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{COOH}^{(1)} \\ \text{OC}^3H^5_{(3)} \end{smallmatrix}$. — Ce corps se prépare comme le dérivé ortho précédemment décrit, en partant d'acide paroxybenzoïque, qu'on transforme d'abord en éther éthylique. Il cristallise en lamelles incolores, transparentes, fusibles à 123°. Cet acide est très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme, moins soluble dans l'eau.

Son éther éthylique $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{COOC}^2H^5_{(1)} \\ \text{OC}^3H^5_{(4)} \end{smallmatrix}$ cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 109°. Il bout à 260°.

Acide allyl-métoxybenzoïque $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{COOH}^{(1)} \\ \text{OC}^2H^5_{(3)} \end{smallmatrix}$. — On prépare ce corps comme les isomères décrits précédemment. Il cristallise en

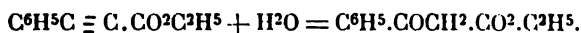
(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 12, p. 449.

lamelles incolores, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau. Il fond à 148°. Son *éther éthylique* forme une huile dense, bouillant à 283-285°, qui se solidifie en partie par un long repos.

G. DE B.

Sur l'acide benzoylacétique ; par M. Ad. BAEYER (1).

Lorsqu'on dissout le propiolate d'éthyle dans l'acide sulfurique concentré et qu'au bout de quelque temps on verse le liquide sur de la glace, il se sépare une huile presque entièrement soluble dans les alcalis et que les acides reprécipitent sans altération. Cette huile présente la formule $C^{11}H^{12}O^3$ de l'éther benzoylacétique et se forme suivant la réaction :



Le groupe $C \equiv C$, en fixant de l'eau, s'est transformé en $COCH^2$.

L'éther benzoylacétique en solution alcaline se saponifie peu et se transforme en acide benzoylacétique, $C^6H^5.COCH^2.CO^2H$, qu'on peut extraire au moyen de l'éther dans la solution acidifiée et qui cristallise bien. Les acides à l'ébullition donnent avec ce dernier corps une huile qui a l'odeur du méthylbenzoylé ; l'acide benzoylacétique, en solution alcoolique, donne une magnifique coloration violette quand on l'additionne d'eau et de chlorure ferrique.

L'éther benzoylacétique, dissous dans la soude étendue, additionné de nitrite de sodium, acidifié, puis alcalinisé de nouveau, fournit un corps cristallisant en longues aiguilles incolores, analogue au nitroso-acéto-acétate d'éthyle, obtenu par un procédé semblable par M. V. Meyer.

A. FB.

Sur quelques dérivés du diphenyle ; par M. Eug. LELLMANN (2).

Mononitrodibromodiphényle $C^6H^4Br.C^6H^3BrAzO^2$. — Pour obtenir ce corps, on dissout à chaud le dibromodiphényle de Fittig, fusible à 164°, dans l'acide acétique cristallisable ; on sépare les cristaux formés et on traite la solution par son volume d'acide azotique de densité 1,52. On précipite ensuite par l'eau et on extrait le produit nitré par l'alcool à la température de 40 ou 50° ; on obtient ainsi des cristaux jaunâtres, très solubles dans l'alcool, la benzine et l'acide acétique cristallisable, fusibles à 127°.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2705.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2837.

Trinitrodibromodiphényle $C^6H^3BrAzO_3 : C^6H^3Br(AzO_2)_2$. — Ce corps s'obtient en dissolvant le dibromodiphényle dans un grand excès d'acide azotique fumant, de 1,55 de densité, et en laissant reposer la solution pendant 24 heures. On traite par l'eau et on fait cristalliser le produit dans l'alcool chaud. On obtient de petites aiguilles incolores, solubles dans la benzine, fusibles à 177°. Avec une trop faible quantité d'acide azotique, on obtient le produit dinitré qui se dépose.

Dibenzoyldiamidodibromodiphényle $(C^6H^3BrAzHCOG^6H^5)_2$. — Ce corps se prépare en traitant à 100°, par un excès de chlorure de benzoyle, le diamidodibromodiphényle, produit de la réduction du dinitrodibromodiphényle. Il se produit en même temps du chlorhydrate de diamidodibromodiphényle. Le mélange, après traitement au carbonate de sodium, est lavé à l'alcool froid, qui enlève la base non altérée, puis on le fait cristalliser dans l'alcool chaud.

A. FB.

Sur une base $C^{10}H^{13}Az$, dérivée de la benzényl-isodiphénylamidine et sur sa préparation en partant de la benzoyldiphénylamine par M. Auguste BERNTHSEN (1).

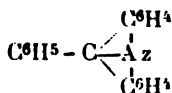
Lorsqu'on chauffe à 180-190° un mélange de benzonitrile et du chlorhydrate de diphénylamine, il se forme le chlorhydrate de la benzényl-isodiphénylamidine $C^6H^5-C \begin{smallmatrix} AzH \\ Az(C^6H^5)_2 \end{smallmatrix}$. Si la température du mélange est poussée à 230-250°, il se forme une nouvelle base de la formule $C^{10}H^{13}Az$. Le même corps prend naissance lorsqu'on chauffe à 240-250° du chlorhydrate de benzényl-isodiphénylamidine ; il se forme en même temps du chlorure d'ammonium. Toutefois, la majeure partie du corps se scinde en ses composants primitifs.

La base $C^{10}H^{13}Az$ se formant par élimination d'ammoniaque en partant de la benzényl-isodiphénylamidine, il était à prévoir qu'on l'obtiendrait en soumettant à l'action des corps déshydratants la benzoyldiphénylamine $C^6H^5-C \begin{smallmatrix} O \\ Az(C^6H^5)_2 \end{smallmatrix}$.

L'expérience a pleinement confirmé ces prévisions. Il suffit de chauffer pendant quelques heures à 260-280° parties égales de benzoyldiphénylamine et de chlorure de zinc, pour obtenir de grandes quantités de la base $C^{10}H^{13}Az$. Cette dernière cristallise en

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t., 15, p. 3011.

prismes jaunâtres fusibles à 182-183°. Son *chlorhydrate* cristallise en prismes d'un jaune d'or, décomposables par l'eau. La base elle-même, ~~est~~ soluble dans la benzine, peu soluble dans l'alcool. Elle est très stable. Une longue ébullition avec une dissolution d'anhydride chromique dans l'acide acétique cristallisable la transforme en un produit d'oxydation, qui cristallise en aiguilles ou en lamelles. La constitution de ce corps correspond peut-être à la formule :



qui est celle d'un nitrilo-triphénylméthane.

La base $\text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{I}}\text{S}\text{Az}$ et ses dérivés feront l'objet d'une étude ultérieure.

G. DE B.

Sur un cas d'isomérisie physique ; par M. E. JELLMANN (1).

Le dibenzoyldiamidodibromodiphényle cristallise dans l'alcool chaud en aiguilles incolores fusibles à 195°. Si l'on refroidit brusquement à la température ordinaire ce corps en fusion, il se transforme en une masse vitreuse, amorphe, fusible à 99° en un liquide qui se prend à 125-130° en cristaux fusibles à 195°. Si on laisse, au contraire, refroidir lentement de 195° à la température ordinaire le corps dont il s'agit, on n'observe pas la formation de la modification vitreuse.

AD. F.

Sur le métanitrodiphénylméthane ; par M. Paul DECKER (2)

Alcool métanitrobenzylique. — L'auteur a modifié la méthode de M. Grimaux en remplaçant la potasse alcoolique par la potasse aqueuse. On opère de la manière suivante :

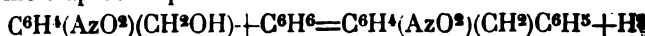
A une dissolution refroidie de 1 partie de potasse dans 6 parties d'eau, on ajoute 2 parties de métanitrobenzaldéhyde ; on laisse reposer la masse pendant 12 heures, et on épuise par l'éther. Par évaporation du dissolvant, on obtient l'alcool métanitrobenzylique sous la forme d'une huile jaune. Le rendement est presque théorique.

Métanitrodiphénylméthane. — Ce corps s'obtient en dissolvant 1 partie du corps précédent dans 10 parties de benzine anhydre et en versant ce mélange dans 20 parties d'acide sulfurique concentré refroidi. Après avoir agité fortement, on verse la liqueur benzénique dans l'eau. On distille la benzine ; il se sépare alors

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2835.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2900.

une huile brunâtre, qui ne peut pas être distillée avec la vapeur d'eau et qui se décompose lorsqu'on cherche à la distiller. Dans l'analyse, on a affaire à un dérivé mononitré du diphenylméthane formé d'après l'équation :



Lorsqu'on opère sur des quantités notables de matière, on remarque la formation d'un produit secondaire, qui cristallise après un repos prolongé du liquide. C'est une métadinitrotribenzine $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{AzO}^2)_3$, fusible à 165°. On obtient ce corps en condensant le métanitrodiphenylméthane avec l'alcool métanitrobenzylique.

Dinitrodiphenylméthane. — En ajoutant le dérivé mononitré décrit précédemment, à de l'acide azotique fumant, et en traitant par l'eau, on obtient de fines aiguilles blanches, fusibles à 94°, constituées par le dérivé dinitré.

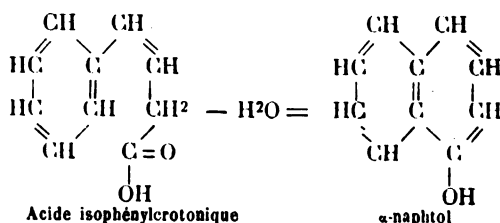
Métamidodiphenylméthane. — On l'obtient en réduisant le dérivé nitré par l'étain et l'acide chlorhydrique. La base libre cristallise dans la ligroïne en beaux cristaux, fusibles à 40°. Le dérivé acétylé cristallise en lamelles fusibles à 91°.

Métanitrobenzophénone. — On l'obtient en oxydant le métanitrodiphenylméthane par le dichromate de potassium et l'acide sulfurique. Il forme une poudre cristalline, d'un jaune foncé, fusible à 92°.

G. DE B.

Sur la synthèse de l' α -naphтол; par MM. R. FITTIG et H. ERDMANN (1).

Lorsqu'on chauffe à l'ébullition, pendant 10 minutes, de l'isophénylcrotonique, on remarque qu'il se forme de l' α -naphтол. On traite la masse par la soude caustique, on enlève les impuretés par l'éther et on fait passer dans la liqueur alcaline un courant d'anhydride carbonique. On épuise le liquide par l'éther et par évaporation du dissolvant, on obtient un corps qui présente les caractères de l' α -naphтол. La formation de ce phénol s'explique par le schéma suivant



(1. Deutsche chemische Gesellschaft, t. 16, p. 43.

Ce mode de formation du naphtol apporte une nouvelle preuve à l'appui de la formule généralement admise pour la naphthaline et pour les dérivés de la série α de cet hydrocarbure. G. DE B.

Contribution à l'étude du β -dinaphtol ; par M. H. WALDER (1).

Préparation du β -dinaphtol. — Après une série d'essais, l'auteur s'est arrêté au procédé suivant :

On dissout 100 grammes de β -naphtol commercial dans une grande quantité d'éther, et on ajoute peu à peu 160 grammes de chlorure ferrique anhydre (théorie 113 grammes). Le chlorure métallique se dissout en vert-émeraude ; la chaleur dégagée suffit pour déterminer l'ébullition de l'éther. On chauffe dans un appareil à reflux pendant plusieurs jours. La liqueur est soumise à la distillation ; il passe d'abord de l'éther et à la fin de la distillation une quantité notable d'acide chlorhydrique.

Le résidu forme une masse brune pulvérulente ; on y ajoute de l'eau, qui produit une certaine élévation de température, et de la craie ou du carbonate de baryum. Il se dégage de l'anhydride carbonique et il se sépare des flocons d'hydrate ferrique ; on ajoute alors à la masse un excès de soude caustique et on chauffe au bain-marie ; le β -dinaphtol se dissout. On répète plusieurs fois cette opération. Les liqueurs sodiques réunies sont additionnées d'acide sulfurique dilué ; le dinaphtol se sépare sous forme de flocons grisâtres. On purifie le produit en le traitant par l'eau ou la ligroïne bouillantes pour enlever le naphtol inattaqué. Finalement on le fait cristalliser à plusieurs reprises dans la benzine bouillante. Le rendement en β -dinaphtol est de 60 % de celui prévu par la théorie.

Le β -dinaphtol forme des cristaux doués d'un éclat vitreux, fusibles à 218° (corrigé). Sa formule est $C^{20}H^{14}O^2 = \begin{matrix} C^{10}H^6.OH \\ | \\ C^{10}H^6.OH \end{matrix}$

Distillation du β -dinaphtol. — Lorsqu'on soumet le dinaphtol à la distillation, il passe du naphtol et du dinaphtol inaltéré ; il reste un résidu charbonneux d'autant plus abondant que le mode de chauffage a été plus rapide. Lorsqu'on prend la densité de vapeur du dinaphtol à une basse température, on obtient un chiffre qui se rapproche du chiffre théorique ; à une température plus élevée, les résultats obtenus correspondent à la densité de vapeur du naphtol.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2165.

Picrate de dinaphtol. — On mélange des solutions benzéniques saturées à chaud de 1 molécule de dinaphtol et 2 molécules d'acide picrique. Après quelques heures il se sépare des cristaux jaunâtres, qu'on purifie par cristallisation. Le picrate de dinaphtol fond à 174° ; il est soluble dans l'alcool et dans la benzine.

Réduction du β -dinaphtol. — En distillant le dinaphtol avec 10 fois son poids de poudre de zinc, on obtient un corps qui cristallise en lamelles jaunâtres et qui est constitué par le *dinaphtyle* $C^{20}H^{14}$. Le dinaphtyle ainsi obtenu est identique avec l' α -dinaphtyle fusible à 154° . Il donne un composé picrique, qui se présente sous la forme de petites aiguilles brunes, fusibles à 145° .

Oxyde de β -dinaphtylène. — Ce corps a déjà été décrit par M. Dianine (t. 33, p. 285). Il se forme en chauffant 1 partie de dinaphtol avec 4 parties de chlorure de zinc à 270° pendant 6-8 heures; on traite le produit de la réaction par l'acide chlorhydrique et la soude diluée; on enlève ainsi successivement le zinc et le β -dinaphtol inaltéré. Le résidu est soumis à la distillation. Le produit distillé est purifié par cristallisation dans un mélange de benzine et d'alcool.

L'oxyde de β -dinaphtylène fond à 157° ; il est soluble dans la benzine, l'éther, le chloroforme, l'acétone et le sulfure de carbone, peu soluble dans les alcools méthylique et éthylique. Il se combine à l'acide picrique. Le picrate forme des aiguilles brillantes, fusibles à 135° . Cet oxyde de β -dinaphtylène est isomérique et non identique avec le corps obtenu par MM. Knecht et Unzenig (t. 33, p. 254) en distillant le β -naphtol avec l'oxyde de plomb et par MM. Merz et Weith en faisant bouillir le β -naphtol au contact de l'air (t. 33, p. 466).

En chauffant le β -dinaphtol avec 4 fois son poids de chlorure de zinc ammoniacal à $320-330^{\circ}$, pendant 60 heures, on obtient un corps azoté, qu'on isole de la manière suivante. On traite la masse par l'acide chlorhydrique qui enlève le zinc, puis par la soude caustique diluée, pour enlever le dinaphtol inattaqué. Le résidu est dissous dans un mélange d'éther et de ligroïne; par distillation de l'éther, on obtient une masse cristalline, jaunâtre, imprégnée d'une huile jaune. On la dissout dans la benzine et on ajoute de la ligroïne à la liqueur; il se forme des cristaux bruns, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans un mélange d'alcool et d'éther.

On obtient ainsi des aiguilles brillantes, grisâtres, fusibles

à 159° (corrigé). D'après l'analyse, ce corps est constitué par une
dinaphtylène-amine $\begin{matrix} \text{C}^{10}\text{H}_6 \\ | \\ \text{C}^{10}\text{H}_6 \end{matrix} > \text{AzH}$. La dinaphtylène-amine est douée

de propriétés basiques très faibles ; elle ne forme pas de sels.

Le *picrate* forme des aiguilles noires, à reflet violet, fusibles à 219° (corrigé) de la formule $[\text{C}^{20}\text{H}^{13}\text{Az} + \text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)^3\text{OH}]$.

En chauffant la dinaphtylène-amine avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium, on obtient un *dérivé acétylé*
 $\begin{matrix} \text{C}^{10}\text{H}_6 \\ | \\ \text{C}^{10}\text{H}_6 \end{matrix} > \text{Az.C}^2\text{H}^3\text{O}$. Ce corps cristallise en aiguilles soyeuses, solubles dans l'éther, peu solubles dans l'alcool, fusibles à 144°.

Dinaphtylène-phénylamine $\begin{matrix} \text{C}^{10}\text{H}_6 \\ | \\ \text{C}^{10}\text{H}_6 \end{matrix} > \text{AzC}^6\text{H}^5$. — On obtient ce

corps en chauffant pendant 10-20 heures, à 280-330°, un mélange intime de 1 partie de β -dinaphtol avec 4 parties de chlorozincate d'aniline. Le produit de la réaction, qui est d'une couleur gris-foncé, est traité par l'acide chlorhydrique pour éliminer le zinc, et par la soude caustique pour enlever le dinaphtol inattaqué. On purifie le produit par des cristallisations successives dans un mélange d'éther et de ligroïne, d'acétone et d'autres dissolvants. On obtient en définitive l'amine sous la forme de prismes à éclat adamantin, fusibles à 144°. La substance une fois fondue, fond la seconde fois déjà à 80°. La dinaphtylène-phénylamine est soluble dans la benzine et dans l'éther, moins soluble dans l'acétone, dans l'alcool et dans l'acide acétique cristallisable, insoluble dans les acides minéraux dilués. Elle se dissout en violet dans l'acide sulfurique concentré. Le chlorure ferrique à chaud la colore en rouge. Chauffée avec le phénylchloroforme et le chlorure de zinc, elle donne une coloration bleue, qui vire ensuite au vert. Le chlorure d'acétyle n'attaque pas la dinaphtylène-phénylamine. Le *picrate* forme des aiguilles d'un rouge-brun fusible à 169°.

En chauffant le chlorozincate d'aniline avec le dinaphtol à 360°, on obtient, à côté de beaucoup de résines, un corps cristallisant en lamelles nacrées, qui, chauffées à 320°, deviennent bleues sans entrer en fusion.

Lorsqu'on oxyde le β -dinaphtol par le permanganate de potassium en solution alcaline, on obtient un corps doué de propriétés acides et correspondant à la formule $\text{C}^{18}\text{H}^{12}\text{O}^4$.

**Sur la β -naphtoquinotoluide ; par MM. TH. ZINCKE
et F. BRAUNS (1).**

Les éthers de la naphtoquinotoluide- β (t. 38, p. 20) ont été préparés par l'action des iodures alcooliques sur la combinaison argentique. L'*éther méthylque* $C^{17}H^{12}AzO^2.CH^3$ se dépose de l'alcool en cristaux d'un rouge clair, fusibles à 150° . L'*éther éthylique* forme de gros cristaux rouges, qui fondent à $135-137^\circ$; ainsi que l'*éther isopropylique*, qui fond à $137-139^\circ$. L'acide sulfurique concentré et chaud saponifie ces éthers. L'acide acétique bouillant les transforme en *ditoluide*. L'action prolongée de HCl produit l'*oxynaphtoquinone*. L'acide nitrique les dissout; le produit alors un précipité qui, par l'éther éthylique, est bien cristallisé et fusible à $177-179^\circ$.

L'acide azoteux agit sur la naphtoquinotoluide comme sur l'anilide; le produit de la réaction, effectuée en présence d'acide acétique et d'alcool, cristallise dans l'acide acétique en petites aiguilles rouges; si la réaction a lieu en présence de l'alcool seul, on obtient une combinaison alcoolique cristallisée et incolore du même produit, combinaison qu'on peut obtenir directement que la chaleur dédouble. Le corps rouge paraît être un dérivé nitrosé résultant d'une double molécule de toluide; il a pour composition $C^{34}H^{22}Az^4O^6$. Les agents réducteurs, de préférence le bisulfite de sodium, le transforment en une *combinaison bleue*, et agissent par substitution de H^1 à O^2 .

La combinaison bleue $C^{34}H^{22}Az^4O^4$ est soluble dans l'alcool; elle forme un acétate décomposable par l'eau. Elle donne avec les acides des combinaisons rouges inaltérables par l'alcool; avec les alcalis des sels verts insolubles dans l'alcool. Traitée par l'anhydride acétique, elle donne un *dérivé tétracétylé*, précipitable par l'eau, cristallisable dans l'alcool, fusible à $190-191^\circ$. L'oxydation par l'acide nitrique la transforme en un *corps orangé*, cristallisant en aiguilles dans l'acide acétique, fondant à $260-265^\circ$, et renfermant $C^{34}H^{22}Az^4O^4$. Les réducteurs régénèrent le corps bleu.

Le corps nitrosé se dissout à chaud dans la soude, mais il se sépare presque aussitôt un composé jaune, cristallisable dans l'alcool, fusible à 224° , inattaquable par l'acide chromique. Ce composé jaune est converti par le bisulfite de potassium bouillant

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1909.

en un corps très instable, régénérant le produit jaune à l'air. Ce dernier renferme l'azote et l'oxygène dans le rapport de Az^5 à O^2 .

Le dérivé nitrosé est oxydé par l'acide chromique. Le produit d'oxydation, fusible à $212-214^\circ$, cristallise dans l'alcool en petites aiguilles jaunâtres.

ED. W.

Sur quelques dérivés de l'hexahydronaphtaline ;
par M. A. AGRESTINI (1).

L'auteur a opéré suivant les indications données par M. Græbe (2) pour la préparation de la tétrahydronaphtaline.

On obtient un hydrocarbure liquide qu'on débarrasse de la naphthaline en le faisant bouillir avec de l'acide picrique. Par le refroidissement il se sépare le composé picrique de la naphthaline.

On distille l'huile avec la vapeur d'eau et on soumet le produit desséché à la distillation fractionnée. La majeure partie passe à $195-196^\circ$ sous la pression de $773,9^{\text{mm}}$. Ce corps est une naphthaline hexahydrogénée. Il forme un liquide incolore, plus léger que l'eau, doué d'une odeur agréable. Il bout à $204-205^\circ$ (corr.) sous la pression de 764^{mm} et ne se combine pas à l'acide picrique. On en obtient 48 % du poids de la naphthaline employée.

En faisant agir à froid l'acide sulfurique fumant à 60 % de SO_3 sur l'hydrocarbure, on remarque un dégagement d'anhydride sulfureux. Il se forme un mélange de deux acides sulfonés qu'on sépare par l'action de l'alcool bouillant sur les sels de potassium. Ces deux corps sont isomériques ; ils correspondent à une hexahydronaphtaline disulfonée $\text{C}^{10}\text{H}^{12}(\text{SO}_3\text{H})^2$.

Les deux sels potassiques, fondus avec la potasse, donnent de l' α -naphтол.

Le brome agit sur l'hexahydronaphtaline ; il se forme un produit bromé qui a été soumis à une ébullition prolongée avec la potasse caustique ; le liquide a été distillé avec la vapeur d'eau et desséché au moyen du chlorure de calcium. On obtient en définitive un liquide légèrement jaunâtre bouillant à $269-270^\circ$, qui correspond à la formule $\text{C}^{10}\text{H}^9\text{Br}$, qui est celle d'une dihydronaphtaline monobromée.

G. DE B.

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 42, p. 493.

(2) *Deutsch: chemische Gesellschaft*, t. 5, p. 678.

Sur quelques dérivés nitrés de la naphthaline ;
par MM. V. HERZ et W. WEITH (1).

Action de l'acide nitrique fumant sur la naphthaline monobromée.

— On a d'abord essayé de transformer la naphthaline bromée en dérivé trinitré par une seule nitration, en employant un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique.

Dans ces conditions, il se forme un produit résineux qu'il a été impossible de purifier. La nitration ménagée, opérée en deux phases, a donné des résultats plus favorables. On opère de la manière suivante :

On ajoute peu à peu 1 p. de naphthaline monobromée à 4 p. d'acide nitrique concentré refroidi. Le produit se dissout avec dégagement de chaleur ; on laisse reposer la masse, qui cristallise en grande partie. On lave le produit à l'acide nitrique, puis à l'eau, et on le fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool bouillant. On obtient en définitive des aiguilles incolores, fusibles à 170°,5. Les liqueurs-mères acides cristallisent par un repos prolongé. Les cristaux obtenus sont recristallisés dans l'acétone bouillante. On obtient ainsi deux espèces de cristaux que l'on sépare mécaniquement : des aiguilles fusibles à 170°,5, identiques au corps obtenu par la première cristallisation, et des cristaux tabulaires, fusibles à 143°. Ces deux corps ont donné les mêmes résultats à l'analyse élémentaire. Ils sont constitués par deux modifications isomériques de la bromonaphthaline dinitrée $C_{10}H^8(AzO^2)^2Br$. Les auteurs nomment α le dérivé qui fond à 170°,5, et β , celui qui fond à 143°.

L' α -bromodinitronaphthaline est dissoute dans un mélange à parties égales d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant. Pour 1 p. de produit on emploie 16 p. de mélange acide. Le tout est chauffé vers 90° ; il se dégage d'assez grandes quantités de vapeurs nitreuses, et d'anhydride carbonique et, par le refroidissement, il se sépare une huile jaunâtre qui ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline imprégnée de liquide ; on précipite la liqueur acide par l'eau, on filtre et on traite le précipité par une certaine quantité d'acide acétique cristallisable, qui enlève des impuretés résineuses. Le corps formé est purifié par plusieurs cristallisations dans la benzine bouillante. Il se présente alors sous la forme d'aiguilles groupées en tables, fusibles à 189-189°,5.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2708 (1).

L'analyse du produit montre qu'il est constitué par une bromonaphtaline tétranitrée $C^{10}H^3Br(AzO^2)^4$; 1 p. du dérivé nitré se dissout dans 27 p. de benzine à 18°.

α-Tétranitronaphtol $C^{10}H^3(AzO^2)^4OH$. — On obtient ce corps par l'action des alcalis et des carbonates alcalins sur le dérivé précédemment décrit. La meilleure manière de le préparer consiste à chauffer le dérivé bromonitré avec 5-6 fois la quantité théorique de Na^2CO^3 en dissolution aqueuse : il se dégage de l'anhydride carbonique et tout entre en dissolution. Par le refroidissement de la liqueur, le sel de sodium cristallise en lamelles brunes douées d'éclat métallique; on les purifie par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante. Finalement la dissolution aqueuse de ce sel est additionnée d'acide chlorhydrique : il se précipite des flocons formés d'aiguilles entrelacées, qu'on purifie par cristallisation dans l'acide acétique bouillant.

L'*α-tétranitronaphtol* forme des aiguilles jaunes fusibles à 180°. Il est doué de propriétés acides énergiques et forme des sels bien caractérisés; chauffé, il déflagre vivement. Il se dissout à 18° dans 220 parties de benzine.

Le sel de sodium : $C^{10}H^3(AzO^2)^4ONa + 2H^2O$ cristallise en lamelles jaune rougeâtre. Il se dissout dans 94 p. d'eau à 19°. Le sel de potassium, $C^{10}H^3(AzO^2)^4OK + 1\frac{1}{2}H^2O$, cristallise en prismes d'un rouge foncé, solubles dans 340 p. d'eau à 19°. Le sel de baryum $[C^{10}H^3(AzO^2)^4O]^2Ba + 3H^2O$ est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool dilué. Il forme des aiguilles rouge-brun. Le sel de calcium cristallise avec 2 mol. d'eau; il est beaucoup plus soluble que le sel de baryum. Il forme des aiguilles orangées ou rouge-jaune. Le sel d'argent $C^{10}H^3(AzO^2)^4OAg + 3H^2O$ est soluble dans l'alcool chaud, peu soluble dans l'eau. Il cristallise en aiguilles rouges.

α-Tétranitro-naphtylphénylamine $C^{10}H^3(AzO^2)^4.AzH.C^6H^5$. — Si l'on ajoute de l'aniline à une dissolution d'*α*-bromotétranitronaphtaline dans la benzine, elle se colore immédiatement en rouge et il se précipite du bromhydrate d'aniline. Le liquide filtré cristallise au bout de quelque temps; on purifie les cristaux obtenus en les faisant recristalliser dans la benzine. On obtient ainsi des aiguilles groupées, fusibles à 105°, contenant de la benzine de cristallisation, qui ne se dégage pas complètement par la dessiccation. En dissolvant les cristaux dans la benzine, il se dépose par le refroidissement des aiguilles d'un rouge foncé, fusibles à 162°,5. Ce

produit constitue l'amine nitrée. Cette substance est soluble dans la benzine, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther; les bases alcalines la décomposent en aniline et en un sel du tétranitronaphtol.

α-Tétranitronaphtylamine. — Une dissolution benzénique de α-bromotétranitronaphtaline réagit facilement sur l'ammoniaque; il se sépare du bromure d'ammonium, coloré en noir par des impuretés, et le liquide filtré laisse déposer des aiguilles d'un jaune clair; on les purifie par cristallisation dans l'alcool. Ce corps est une naphtylamine tétranitrée, $C^{10}H^3(AzO^2)^4AzH^2$. Elle forme des aiguilles brillantes, fusibles à 194°, peu solubles dans l'alcool et dans la benzine.

Nitration du mélange de α et de β-bromodinitronaphtaline. — Cette opération s'effectue comme il a déjà été dit à l'occasion du dérivé α. Le produit est traité successivement à la benzine et à l'acide acétique; il reste une poudre cristalline blanche que l'on fait cristalliser dans l'acide acétique bouillant. On obtient ainsi des aiguilles brillantes, blanches, fusibles à 245°, très peu solubles dans les dissolvants usuels. Ce corps est également une bromonaphtaline tétranitrée $C^{10}H^3(AzO^2)^4Br$. Elle correspond à la β-bromodinitronaphtaline.

La β-bromotétranitronaphtaline ne peut pas être transformée par les alcalis en β-tétranitronaphtol; la réaction n'est pas nette: il se forme des flocons bruns incristallisables.

β-Tétranitronaphtylphénylamine $C^{10}H^3(AzO^2)^4AzHC^6H^5$. — Ce corps se prépare comme le dérivé α correspondant. Il se présente sous la forme d'aiguilles brillantes d'un rouge foncé, fusibles à 283°, peu solubles dans l'alcool et dans la benzine.

β-Tétranitronaphtylamine $C^{10}H^3(AzO^2)^4AzH^2$. — Préparée comme le dérivé α, elle forme des aiguilles jaunes, fusibles à 202°.

Les sels solubles de l'α-tétranitronaphtol colorent la laine et la soie en un beau jaune-citron. La préparation industrielle du sel sodique a été tentée par la maison Bindschedler et Busch, de Bâle, et par l'usine de Höchst. Ces essais ont dû être abandonnés faute de rendements suffisants. Voici comment on opérerait en grand:

On dissout la quantité calculée de brome dans la soude caustique en solution aqueuse étendue et froide; on y ajoute la naphthaline finement pulvérisée et on verse dans le liquide de l'acide chlorhydrique étendu. La bromonaphtaline se forme rapidement, on la lave à l'eau et au carbonate de sodium et on la chauffe

après dessiccation à 200° dans des chaudières en fonte émaillée. On chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide bromhydrique provenant de la décomposition des produits d'addition formés en premier lieu.

La bromonaphtaline ainsi obtenue (70-80 % de la quantité théorique) est versée peu à peu dans de l'acide nitrique fumant au maximum de concentration, en refroidissant avec soin. On laisse reposer le liquide pendant 12 heures et on le précipite par l'eau. Le produit dinitré est filtré, lavé à l'eau et purifié par un traitement à l'alcool. 100 parties de naphthaline monobromée donnent ainsi 110-120 p. du dérivé dinitré. La nitration successive s'effectue le mieux en prenant un grand excès de mélange acide (sulfurique et nitrique); l'acide nitrique agit d'autant mieux qu'il est débarrassé de produits nitreux. Il importe également de ne chauffer qu'à 60° pendant 2-3 heures. On précipite par l'eau, on lave et on purifie le produit par un traitement à l'acide acétique qui enlève des impuretés. Pour que la transformation en tétranitronaphtol s'effectue d'une manière satisfaisante, il est nécessaire de faire cristalliser la bromotétranitronaphtaline obtenue dans la benzine. Il reste une poudre blanche, insoluble, du dérivé β . Le rendement en substance pure varie de 15-28 % du poids de la bromonaphtaline employée.

On transforme la bromotétranitronaphtaline en tétranitronaphtol par ébullition avec du carbonate de sodium. On n'obtient en tétranitronaphtol-sodium pur que 8-12 % de la bromonaphtaline employée.

Pour déterminer la constitution des dérivés précédemment décrits, on a essayé de les transformer par oxydation en acides nitrophthaliques à constitution connue.

Oxydation de l' α et de la β -bromodinitronaphtaline. — Elle s'effectue facilement en chauffant la substance pendant 10 heures à 175-180° avec de l'acide nitrique ($d = 1, 2$). Il se forme alors un mélange d'un dérivé bromé et d'un acide qui a été reconnu identique avec l'acide α -nitrophthalique $C^6H^3(CO^2H)^2(AzO^2)$, fusible à 212°. On les sépare par des traitements à l'eau froide. L'acide α -nitrophthalique se dissout plus difficilement.

L'oxydation de la β -bromodinitronaphtaline a lieu d'une manière analogue, quoique plus difficilement. Il se forme également de l'acide α -nitrophthalique, fusible à 212°.

Oxydation de l' α -bromotétranitronaphtaline et de l' α -tétranitronaphtol.

tronaphтол. — L'oxydation du premier de ces corps s'effectue au moyen de l'acide nitrique ($d = 1,15$) à une température de 150° . Il se forme de l'*acide dinitrophthalique*, $C^6H^3(AzO^2)_2(CO^2H)_2$, fusible à 227° . Cet acide est identique au corps obtenu par MM. Beilstein et Kourbatoff (t. 33, p. 140), en oxydant la β -dinitronaphtaline.

L' α -tétranitronaphтол est attaqué très facilement par l'acide nitrique. Il suffit de le chauffer au bain-marie avec de l'acide nitrique, ($d = 1,2$), pour que la transformation soit complète. On obtient un très bon rendement en acide dinitrophthalique, fusible à 227° .

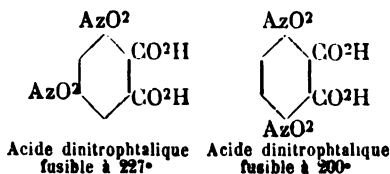
Oxydation de la β -bromotétranitronaphtaline. — Ce corps résiste mieux que le dérivé α - à l'action de l'acide nitrique. L'oxydation s'effectue en chauffant à 165° et en se servant d'acide nitrique de 1,2 de densité. Le produit de la réaction est constitué par un nouvel *acide dinitrophthalique*; ce corps cristallise en prismes fusibles à 200° .

Pour déterminer la constitution des acides dinitrophthaliques obtenus, on a essayé de les transformer successivement en dérivés amidés et en phénylène-diamines.

L'acide dinitrophthalique fusible à 227° , réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, perd de l'acide carbonique et donne de l'*acide diamidobenzoïque*, fusible à 239° , auquel Griess a assigné la constitution, $C^6H^3(CO^2H)_{(1)}(AzH^2)_{(3)}(AzH^2)_{(3)}$. Ce corps, distillé avec la chaux sodée, a fourni de la métaphénylène-diamine.

L'acide dinitrophthalique, fusible à 200° , donne par réduction l'acide *paradiamidobenzoïque* $C^6H^3(CO^2H)_{(1)}(AzH^2)_{(2)}(AzH^2)_{(3)}$ qui, distillé avec la chaux sodée, fournit la paraphénylène diamine.

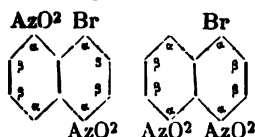
Ces réactions montrent que les acides dinitrophthaliques en question ont pour formules de constitution :



En résumé, les résultats obtenus par l'oxydation des dérivés nitrés de la bromonaphtaline permettent d'établir avec assez de sûreté leur constitution de la manière suivante :

Les bromonaphtalines di- et tétranitrées contiennent les groupes AzO^2 symétriquement partagés dans les deux noyaux.

Le groupe AzO^2 contenu dans le noyau non bromé de l' α et de la β -bromodinitronaphtaline occupe la position α , car on obtient à l'oxydation l'acide α -nononitrophthalique. Il est probable que les groupes AzO^2 remplacent l'hydrogène dans la position α même dans le noyau bromé. L'isomérisie des deux bromodinitronaphtalines serait alors exprimée par les formules suivantes :



L' α -bromotétranitronaphtaline contient les deux groupes AzO^2 unis au noyau non bromé dans la position méta, tandis qu'ils sont en para dans la β -tétranitronaphtaline. En outre, les groupes substituants unis au noyau bromé sont partagés entre une position β et deux positions α .

G. DE B.

Sur le picrate de l' α et du β -naphtol; par M. C. MARCHETTI (1).

On obtient ces combinaisons en mélangeant des solutions alcooliques bouillantes de naphtol et d'acide picrique. Le produit cristallise par le refroidissement de la liqueur.

Le dérivé α cristallise en aiguilles orangées, fusibles à 189-190°. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans le chloroforme.

Le dérivé β jouit de propriétés analogues. Il fond à 155° et se dissout mieux dans le chloroforme que le dérivé α .

L'ammoniaque décompose ces produits en régénérant les naphtols.

G. DE B.

Sur les dérivés du cyanure de l' α -naphtoyle;
par H. P. BESSNECK (2).

L'auteur a étudié les transformations du cyanure de naphtoyle sous l'influence des acides.

On prépare le cyanure de naphtoyle en décomposant le chlorure d' α -naphtoyle (bouillant à 297°,5) par le cyanure de mercure. En chauffant le mélange au bain-marie pendant dix heures, la transformation est complète; on traite le produit de la réaction par l'eau et l'éther; ce dernier dissout le cyanure formé. Le cyanure d' α -naphtoyle cristallise dans l'éther en belles aiguilles

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 12, p. 502.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 3061.

jaunes, fusibles à 101°. L'eau et les alcalis à l'ébullition le transforment en acides naphthoïque et cyanhydrique.

Le cyanure de naphthoyle, traité à la température ordinaire par l'acide acétique cristallisable saturé de HCl, se transforme en α -naphthoylformamide $\alpha\text{-C}^{10}\text{H}^7\text{.CO.CO.AzH}^2$, qui se sépare en partie à l'état cristallisé.

On la purifie par cristallisation dans l'alcool. Elle se présente alors sous forme de longues aiguilles blanches, fusibles à 151°. Soumise à une ébullition prolongée avec la potasse alcoolique, elle dégage de l'ammoniaque et on obtient de l'acide α -naphthoylformique, $\alpha\text{-C}^{10}\text{H}^7\text{.CO.COOH}$, qui cristallise dans l'éther en lamelles incolores.

G. DE B.

**Recherches sur la pyridine; par MM. H. WEIDEL
et M. RUSSO (1).**

Les auteurs ont pris pour point de départ de leur travail la dipyridine d'Anderson. Ils ont traité la pyridine (200 gr.) à 75-80°, dans un appareil à reflux, par le sodium métallique (35 gr.). Celui-ci se dissout sans dégagement de gaz et le liquide se colore fortement : à la fin de la réaction il se dégage un peu d'ammoniaque. On laisse alors refroidir : le produit se présente sous la forme d'une masse noire, bitumineuse, d'odeur pyridique, insoluble dans la benzine, le xylène, la ligroïne. Abandonnée à l'air humide, cette masse s'échauffe notablement et se décolore jusqu'au brun clair, en se transformant en une huile épaisse. On achève l'action de l'air humide à 100-110°, puis on verse le tout dans l'eau et on épuise par l'éther.

Le liquide aqueux, jaune, fortement alcalin, renferme de l'acide formique et une matière que l'acide chlorhydrique colore fortement et résinifie. La solution éthérée abandonne par évaporation un sirop jaune clair, que la distillation sépare en un liquide (A) bouillant à 260-320° et en un résidu (B) non distillable.

Liquide A. — Ce liquide est dissous dans l'acide chlorhydrique moyennement concentré et additionné d'une solution chaude et concentrée de chlorure mercurique : par le refroidissement, il se dépose des cristaux (C), et le liquide filtré abandonne, par la concentration, un résidu sirupeux et coloré (D).

Cristaux C. — Ces cristaux sont purifiés par cristallisation

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 3 p. 850-886.

dans l'acide chlorhydrique dilué, puis décomposés par l'acide sulfhydrique : le liquide filtré fournit, par concentration, une masse cristalline blanche qui, décomposée par un excès de potasse concentrée, donne des aiguilles presque incolores (E) et des eaux-mères (F).

Le corps E est distillé dans un courant d'hydrogène : on recueille un liquide incolore, qui se prend en une masse cristalline, fusible à 114° , bouillant à $304^{\circ},8$ (corr.), sous une pression de 700^{mm}, très soluble dans l'alcool, la benzine, le chloroforme, moins soluble dans l'éther, à peine soluble dans l'eau froide. Ce corps a pour formule $C^{10}H^8Az^2$. Les principales propriétés de la dipyridine d'Anderson et de Vortman sont envisagées par les auteurs l'envisagent comme identique avec ce qu'Anderson ait donné à sa dipyridine la formule $C^{10}H^8Az^2$. On peut, du reste, expliquer cette différence par la propriété que possède le corps dont il s'agit d'être un hydrate ayant pour formule $C^{10}H^8Az^2 \cdot 2H_2O$; il en soit, ce corps est isomérique avec Vortman (voy. t. 38, p. 340) ; aussi l'auteur en a-t-il

Le chlorhydrate de γ -dipyrindyle est soluble dans l'eau ; il cristallise en solutions précipitent

ses solutions précipitent avec les sels zinciques, mercuriques, platiniques, auriques, stanneux et stanniques. Le chloromercure, $C^{10}H^8Az^2 + 2HCl + HgCl_2$, est en lamelles clinorhombiques, à éclat vitreux ; le chloroplatinate, $C^{10}H^8Az^2 + 2HCl + PtCl_4$, se présente en petits cristaux jaune clair, non déterminables, presque insolubles dans l'eau. Le nitrate $C^{10}H^8Az^2 + 2AzO_3H$, forme des aiguilles orthorhombiques presque incolores, fusibles à 256° (non corr.) ; le sulfate, $C^{10}H^8Az^2 + SO_4H_2 + 2H_2O$, cristallise en prismes clinorhombiques incolores.

Le γ -dipyrindyle se combine aisément avec l'iodure de méthyle, pour fournir de grands et beaux cristaux clinorhombiques, très brillants, ayant pour formule : $C^{10}H^8Az^2 + 2CH_3I$.

Oxydé en solution sulfurique par le permanganate de potassium, le γ -dipyrindyle fournit de l'acide isonicotinique, $C^6H^5AzO_2$, fusible à 307° .

Il semble, d'après les faits qui précèdent, que dans le γ -dipyrindyle, les deux noyaux pyridiques soient soudés par le carbone,

d'où la formule : C^8H^4Az .

Par l'action de l'hydrogène naissant, développé au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, le γ -dipyridyle se transforme en *isonicotine*. La réaction se fait à la température de 40-50°, et il suffit d'évaporer le liquide débarrassé d'étain par l'acide sulfhydrique pour obtenir à l'état cristallin le chlorhydrate de la base : on décompose ce sel par la potasse et on reprend par l'éther, qui abandonne l'isonicotine sous la forme de fines aiguilles blanches, très hyposcopiques, extrêmement solubles dans l'eau, l'alcool, l'esprit de bois, l'éther, la benzine, la ligroïne. Ce corps fond à 78° (non corr.) et bout au delà de 260°. Sa composition est $C^{10}H^{14}Az^2$.

Les sels d'isonicotine sont très solubles et cristallisent difficilement. Le *nitrate*, $C^{10}H^{14}Az^2 + 2AzO^3H$, est en aiguilles prismatiques presque incolores, à peine solubles dans l'alcool ; le *chloroplatinate*, $C^{10}H^{14}Az^2 + 2HCl + PtCl^4 + H^2O$, forme de belles lamelles orangées qui perdent à 105° leur molécule d'eau ; le *chloromercurate*, $2C^{10}H^{14}Az^2 + 4HCl + 3HgCl^2$, se présente en larges lamelles clinorhombiques, incolores, assez solubles dans l'eau chaude.

L'isonicotine se combine facilement avec l'iodure de méthyle et fournit un dérivé, $C^{10}H^{14}Az^2 + 2CH^3I$, qui cristallise en aiguilles clinorhombiques ou peut-être tricliniques. Oxydée par le permanganate de potassium, cette base fournit de l'acide isonicotinique. Son action physiologique a été étudiée par M. von Brucke : injectée sous la peau, cette base produit une grande faiblesse musculaire, l'abolition des réflexes et l'activation de la respiration ; elle amène la mort au bout d'un temps variable.

Eaux-mères F. — Elles renferment un mélange de γ -dipyridyle et d'isonicotine.

Résidu D. — Trituré avec de grandes quantités d'eau, ce produit laisse déposer des résines ; le liquide filtré, traité par l'acide sulfhydrique et évaporé, donne une masse brunâtre, d'où l'addition de potasse sépare une huile soluble dans l'éther. Par distillation dans un courant de vapeur d'eau, cette huile fournit un corps non basique, volatil avec l'eau et insoluble dans ce liquide, et un résidu partiellement soluble dans l'éther, lequel lui enlève un produit basique, distillant avec décomposition partielle à 286-290°, sous la pression de 735^{mm} : cette base est un liquide épais ayant pour formule $C^{10}H^{10}Az^2$, que les auteurs appellent *dipyridine*.

Le dipyridine est un liquide incolore, presque inodore, de sa-

veur brûlante, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ses sels sont généralement gommeux.

Le chloroplatinate, $C^{10}H^{10}Az^2 + 2HCl + PtCl_4$, est un précipité jaune, confusément cristallin, presque insoluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique.

La dipyridine résiste à l'action de l'hydrogène naissant, développé par l'étain et l'acide chlorhydrique. Les essais d'oxydation de cette base n'ont pas fourni de résultats nets.

Résidu B. — Distillé dans le vide, ce produit fournit un liquide bouillant à 300° , sous 100^{mm} ; la distillation avec la vapeur d'eau en sépare une huile identique à celle que l'on retire de D par le même traitement; cette huile est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'éther; elle bout à $240-260^\circ$ et se dissout dans l'acide chlorhydrique, sans former de sel cristallin; elle a donné à l'analyse : C=81,12 %; H=7,24 %.

Le produit B renferme, en outre, une faible quantité d'une huile azotée bouillant à $300-310^\circ$.

Les auteurs ont étudié l'influence de la température dans l'action du sodium sur la pyridine : à mesure que la température s'élève, les rendements en dipyridyle diminuent, tandis que la proportion des résines augmente.

La substitution du potassium au sodium fournit également de mauvais résultats.

AD. F.

Sur quelques huiles étherées; par MM. F. BEILSTEIN
et E. WIEGAND (1).

Huile d'érechtite. — Ce produit est presque entièrement formé de terpènes ($C^{10}H^{16}$),¹ bouillant jusqu'à 310° ; l'un passe à 175° ; il a pour densité 0,8380 à $18^\circ,5$; il fixe une molécule d'acide chlorhydrique sans former de combinaison cristallisée.

Huile d'erigeron canadense. — Cette huile est presque uniquement constituée par un terpène, $C^{10}H^{16}$, bouillant à 176° , d'une densité de 0,8464 à 18° , qui fixe deux molécules d'acide chlorhydrique, pour fournir des cristaux fusibles à $47-48^\circ$.

Huile de marjolaine. — Elle renferme : 1° un terpène, $C^{10}H^{16}$, bouillant à 178° , ayant pour densité 0,8463 à $18^\circ,5$, qui fixe une molécule d'acide chlorhydrique, sans former de combinaison cristallisée; 2° un liquide bouillant à $200-220^\circ$, de formule $C^{15}H^{26}O$, que n'altère pas l'ébullition sur le sodium.

AD. F.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2851.

**Sur le camphre de lédon ; par MM. Edv. NJELT et
Uno COLLAN (1).**

Les indications relatives à la composition de ce corps sont contradictoires. Les auteurs en ont repris l'étude. Le lédon (*ledum palustre*) croit en abondance dans les marais de la Finlande. Celui qui pousse sur un terrain sec ne fournit que fort peu d'essence par la distillation avec l'eau ; celui, au contraire, provenant de terrains humides en fournit environ 0,7 %. Les cristaux séparés de l'huile essentielle sont à peu près sans odeur lorsqu'on les a fait cristalliser dans l'alcool. Ces cristaux fondent à 101° et se subliment en longues aiguilles. Ils ont pour composition $C^{25}H^{44}O^2$; leur densité de vapeur est égale à 12,33 ; le calcul indique 13,02.

Ce corps n'a, du reste, aucune analogie avec les camphres proprement dits.

ED. W.

**Action de l'acide nitrique sur l'oxycamphre dérivé du
β-dibromocamphre ; par MM. J. KACHLER et F.-V. SPITZER (2).**

L'amalgame de sodium, en réagissant sur une solution alcoolique de β-dibromocamphre, transforme ce corps en un oxycamphre $C^{10}H^{15}O^2$, bouillant à 258-260°. Ce dernier possède des propriétés acides : il forme avec la baryte une combinaison cristallisée $(C^{10}H^{15}O^2)^2Ba$.

Un mélange à parties égales d'eau et d'oxycamphre étant chauffé au réfrigérant ascendant avec quatre fois son poids d'acide nitrique concentré, il se fait une vive réaction ; puis le liquide laisse déposer au bout de quelque temps des aiguilles incolores, fusibles à 169-170°, ayant la formule d'un nitro-oxycamphre $C^{10}H^{13}AzO^4$. Ce corps est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool chaud. En même temps que ce corps, il se produit de l'acide oxalique.

Oxydé par le mélange chromique, l'oxycamphre est pour la majeure partie transformé en acides carbonique et acétique. AD. T.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2300.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2336.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 13 AVRIL 1883.

Présidence de M. Lauth.

M. LÉVY (Alfred), 31, rue des Écoles, est nommé membre résident, et M. GAUTRELET (E.), pharmacien à La Flèche, est nommé membre non résident.

M. LE PRÉSIDENT donne lecture d'une lettre du Ministre de l'Instruction publique demandant à la Société de concourir à la préparation du programme du Congrès des Sociétés savantes pour l'année 1883.

Sur la proposition de M. le Président, cette demande est renvoyée au Conseil de la Société.

M. DELAURIER présente une notice sur une nouvelle pile régénérable. Le pôle positif est en charbon ; le pôle négatif est en zinc et le liquide excitateur est un mélange d'acides chromique et sulfurique. Le zinc plonge dans l'eau salée. On régénère cette pile en remplaçant le charbon par un cylindre de plomb, et en faisant agir une machine électrique en sens inverse.

M. TOMMASI envoie une note sur les chaleurs de combinaison des glycolates.

M. HANRIOT expose la suite de ses recherches sur la strychnine. Cette base étant traitée par l'acide sulfurique faible, il se précipite un sel acide que l'on peut redissoudre dans un excès d'acide. L'insolubilité de la dinitrostrychnine peut servir à la recherche de la strychnine.

M. Hanriot a obtenu une diamidostrychnine ; cette base, traitée par le mélange chromique, ne fournit pas la réaction violette de la strychnine.

M. Henninger présente deux notes de M. CAZENEUVE. En traitant le camphre monochloré normal par un agent réducteur, on enlève le chlore et on régénère le camphre. Avec la potasse alcoolique à 180°, on obtient : 1° du camphre ordinaire ; 2° du bornéol et du camphate de potasse.

L'acide nitrique produit un dérivé nitré, le camphre chloronitré, cristallisant en prismes, paraissant appartenir au système orthorhombique.

M. le Président communique une note de M. OECHSNER DE CONINCK, relative à l'action de l'eau bouillante sur les chloroplatinates des bases pyridiques de différentes provenances et à celle des iodures alcalins sur ces bases.

Les expériences de l'auteur ont porté sur la pyridine de l'huile de Dippel, sur la pyridine et la picoline du goudron de houille, sur les lutidines et sur les collidines dérivées de la cinchonine et de la brucine. Afin de rendre les expériences comparables, il a toujours employé 3 grammes du chloroplatinate bien lavé à l'alcool et séché à 100°, et 140 à 145 grammes d'eau distillée. L'ébullition était modérée, mais bien soutenue. En résumé, il est arrivé aux conclusions suivantes :

1° Les chloroplatinates des bases pyridiques dérivées de la cinchonine sont le plus rapidement modifiés ;

2° Les chloroplatinates des bases pyridiques dérivées de la brucine sont modifiés aussi rapidement que les précédents ;

3° Les chloroplatinates des bases pyridiques du goudron de houille sont modifiés moins rapidement que ceux des bases dérivées des alcaloïdes ;

4° Les chloroplatinates des bases pyridiques de l'huile de Dippel subissent beaucoup plus lentement que tous les autres la modification totale.

Si l'on prend, par exemple, 3 grammes de chloroplatinate de la β -lutidine dérivée de la cinchonine et 145 grammes d'eau distillée, et qu'on porte la liqueur à l'ébullition, le sel est totalement modifié au bout d'une heure un quart à une heure et demie.

Dans les mêmes conditions, le chloroplatinate d'une base provenant du goudron de houille est totalement modifié après deux heures un quart à deux heures et demie d'ébullition.

Dans les mêmes conditions, le chloroplatinate d'une base provenant de l'huile de Dippel n'est totalement modifié qu'au bout de plusieurs heures.

Si l'on compare, à ce point de vue, le chloroplatinate de la pyridine du goudron de houille et celui de la pyridine de l'huile de Dippel, on remarque une différence notable dans la vitesse avec laquelle ils sont modifiés. Ce fait, qui n'avait pas encore été observé, est le résultat d'une série d'expériences faites avec soin.

Dans une autre série d'expériences faites sur les chloroplatinates des deux pyridines en question, l'auteur a observé les différences suivantes qui paraissent devoir être signalées :

La solution aqueuse bouillante du chloroplatinate de la pyridine du goudron de houille a laissé déposer une petite quantité du sel jaune (sel modifié) au bout de 11 minutes d'ébullition.

La solution aqueuse bouillante du chloroplatinate de la pyridine de l'huile de Dippel n'a laissé déposer une très petite quantité du sel jaune modifié qu'au bout d'une heure et demie d'ébullition.

Au bout de deux heures d'ébullition, le chloroplatinate presque tout entier s'est déposé en larges paillettes rouges, c'est-à-dire dans l'état primitif. On est arrivé à séparer, par ce moyen, la pyridine du goudron de houille de celle de l'huile de Dippel. Ces faits confirment ceux que l'auteur a publiés sur la séparation des deux lutidines isomériques contenues dans les huiles de la brucine.

Si l'on étudie l'action des iodures alcooliques sur les bases pyridiques de différentes provenances, on remarque :

1° Que les bases dérivées de la cinchonine, de la brucine, du goudron de houille se combinent en quelques minutes avec l'iodure de méthyle, de manière à donner un iodométhylate solide, et en général bien cristallisé. Les bases de l'huile de Dippel se combinent beaucoup plus lentement avec l'iodure de méthyle ;

2° Que l'on retrouve les mêmes différences en étudiant l'action de l'iodure d'éthyle ;

3° Qu'à ce point de vue, il existe une différence entre les vitesses avec lesquelles la pyridine du goudron de houille et celle de l'huile de Dippel, s'unissent à l'iodure d'éthyle. Cependant l'auteur annonce ce dernier fait avec une certaine réserve à cause de la grande difficulté qu'il y a à purifier convenablement les bases de l'huile de Dippel.

Toutes ces expériences ont été faites avec des bases soigneusement purifiées, avec des iodures alcooliques purs ; en outre, on prenait toujours le même poids de chacune des bases, et on ajoutait la quantité de l'iodure alcoolique théoriquement nécessaire pour former l'iodométhylate ou l'iodéthylate.

Ces faits présentent un certain intérêt au point de vue de l'étude de l'isomérisation dans la série pyridique, et l'auteur les communique à la Société afin de prendre date.

M. Friedel présente, au nom de M. DE SCHULTEN, un procédé permettant d'obtenir les orthophosphates de baryum et de potas-

sium, de baryum et de sodium. On dissout de l'hydrate de baryum et du phosphate potassique dans le silicate de potassium, et on chauffe. Par le refroidissement, on obtient une cristallisation d'orthophosphates insolubles dans l'eau.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur les orthophosphates doubles de baryum et de potassium, de baryum et de sodium; par M. A. de SCHULTEN.

On sait que l'hydrate de baryum se dissout en quantité notable dans les silicates alcalins en solution concentrée. En ajoutant à une solution concentrée de silicate de potassium, additionnée d'une petite quantité d'eau de baryte, une solution de phosphate de potassium, il ne se produit pas de précipité d'abord, mais en agitant la liqueur fortement, elle prend un aspect laiteux par suite de la formation d'un précipité qui consiste en hexaèdres microscopiques. Pour obtenir des cristaux de plus grandes dimensions, j'ai opéré de la manière suivante : le mélange de silicate de potassium et d'eau de baryte est chauffé à la température de l'ébullition, puis additionné d'une solution de silicate de potassium contenant une certaine quantité de phosphate de potassium en dissolution. En effectuant le mélange des deux liquides, il se produit souvent une opalescence qui disparaît peu à peu, et après refroidissement on observe de jolis cristaux cubiques limpides. Il faut avoir soin de n'employer qu'une assez petite quantité d'eau de baryte et de phosphate de potassium, relativement à la quantité de silicate de potassium, pour que les cristaux ne soient pas souillés de matière amorphe dont il est difficile de les débarrasser complètement.

Les cristaux sont soumis à un lavage rapide à l'eau froide, puis desséchés entre du papier à filtrer. Ils se dissolvent facilement dans l'acide chlorhydrique étendu en laissant un résidu de silice dont la quantité totale s'élève à 1 % environ. Si l'on considère cette petite quantité de silice comme impureté, les nombres fournis par l'analyse correspondent à la formule simple $\text{KBaPO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$.

	Calculé	Trouvé
BaO	34,0	35,1
K ² O	10,4	9,1 (par diff.)
P ² O ⁵	15,7	16,5
H ² O	39,9	39,3
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Les cristaux s'effleurissent un peu à l'air. Ils n'agissent pas sur la lumière polarisée.

L'orthophosphate de baryum et de sodium s'obtient par un procédé analogue à celui que je viens de décrire en substituant le silicate de sodium et le phosphate de sodium aux sels correspondants de potassium. Il cristallise en tétraèdres réguliers efflorescents. Les cristaux contiennent toujours une quantité variable de silice qui s'élève à 2 % environ. Si l'on considère la silice comme impureté, on a les nombres suivants qui conduisent à la formule $\text{NaBaPO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$:

	Matière calcinée		Matière non calcinée	
	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé
BaO	60,0	60,7	H ₂ O..41,4	40,7
Na ₂ O	12,2	13,1 (par diff.)		
P ₂ O ₅	27,8	26,2		
	100,0	100,0		

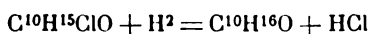
La formation de ces phosphates cristallisés est due probablement à la décomposition lente, par les phosphates alcalins, des silicates doubles qui se forment en ajoutant de l'eau de baryte aux solutions des silicates alcalins. En substituant les alcalis caustiques aux silicates alcalins dans les opérations précédentes, on n'obtient qu'un précipité amorphe.

Henri Rose a cherché à préparer les combinaisons KBaPO_4 et NaBaPO_4 en fondant ensemble le pyrophosphate de baryum et le carbonate de potassium ou de sodium ; mais il a trouvé que les orthophosphates doubles qui se forment dans ces conditions sont décomposés par l'eau employée pour les laver.

- **Sur quelques propriétés du camphre monochloré normal ;**
par M. P. CAZENEUVE.

Nous complétons dans cette note l'indication des propriétés du camphre monochloré normal (t. 38, p. 9).

I. *Action de l'hydrogène.* — Sous l'influence de l'hydrogène, le camphre monochloré, comme le camphre monobromé, régénère le camphre primitif avec formation d'acide chlorhydrique :



Nous avons employé successivement l'amalgame de sodium à froid et le zinc cuivrique à chaud. Dans ce dernier cas, le camphre monochloré est dissous dans l'alcool à 60° et chauffé au réfr.

rant ascendant sur de la grenaille de zinc imprégnée de cuivre très divisé.

Le camphre précipité de l'alcool par addition d'eau fond à 175° et présente le pouvoir rotatoire caractéristique $[\alpha]_D = +47^\circ$.

II. *Action de la chaux sodée et de la chaux vive.* — Mélangé intimement avec la chaux sodée et chauffé, le camphre monochloré donne du camphre avec des produits de décomposition.

Si l'on fait passer de la vapeur de camphre monochloré sur un excès de chaux chauffée au rouge, il distille un mélange complexe d'hydrocarbures avec production notable de phénol C^6H^6O , reconnaissable à tous ses caractères.

III. *Action de la potasse alcoolique.* — A 80°, la potasse alcoolique n'agit pas sur le camphre monochloré, ce qui le distingue, nous l'avons dit, du camphre monochloré obtenu par l'action de l'acide hypochloreux. Mais à 180°, en tubes scellés, la décomposition a lieu au bout de quelques heures.

Nous avons employé un excès de potasse caustique, 20 grammes pour 40 grammes de camphre monochloré et 100 grammes d'alcool à 93°.

Au bout de 15 heures de chauffe, la décomposition est complète. On jette le liquide sur un filtre pour séparer le chlorure de potassium précipité; puis on distille au bain-marie la majeure partie de l'alcool. Une matière jaune-verdâtre, visqueuse, présentant une odeur à la fois camphrée et poivrée, surnageait l'eau chargée de potasse.

Après addition d'eau, on distille à feu nu. La vapeur d'eau entraîne un camphre d'une grande blancheur présentant les caractères organoleptiques du bornéol. Après purification dans l'alcool et dessiccation, le point de fusion a été trouvé sensiblement approchant de 198°, point de fusion du bornéol.

L'analyse élémentaire a fourni les résultats suivants :

0,354 de matière ont donné $CO^2 = 1,010$ et $H^2O = 0,3755$.

En centièmes :	Théorie :
C. . . . 77,85	77,92
H. . . . 11,80	11,68
O. . . . 10,35	10,40
100,00	100,00

Il apparaît donc finalement du bornéol et non de l'oxycamphre fondant à 137°, ni du camphre ordinaire fondant à 175°.

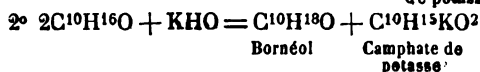
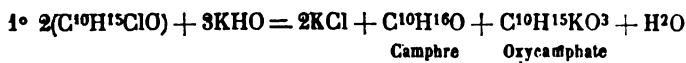
Il est probable, toutefois, qu'il se forme d'abord du camphre ordinaire, que la potasse en excès transforme subséquemment en bornéol et en acide camphique, suivant la réaction établie par M. Berthelot.

En ménageant le temps de chauffe, nous avons pu obtenir du camphre ordinaire. Au bout de 5 heures, par exemple, on obtient un mélange de camphre ordinaire, d'un peu de bornéol et de camphre monochloré indécomposé.

L'analyse du liquide potassique; résidu de la distillation dans la séparation du bornéol, nous a donné un corps ou un mélange de corps d'aspect résinoïde et visqueux, constitué peut-être par de l'acide camphique et de l'acide oxycamphique. On se rappelle que ce dernier corps a été signalé par M. de Montgolfier parmi les produits d'oxydation du camphre.

Pour obtenir ces acides, nous avons filtré le liquide potassique sur un filtre mouillé, puis traité par l'acide sulfurique, qui a donné un abondant précipité floconneux. Une agitation avec l'éther entraîne ces corps résineux qu'on obtient par évaporation.

Les deux équations suivantes rendraient compte d'ailleurs de l'action de la potasse alcoolique sur le camphre monochloré :

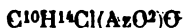


IV. *Action de l'acide sulfurique.* — L'acide sulfurique dissout le camphre monochloré à froid, et l'eau le sépare inaltéré de cette solution.

V. *Action de l'acide azotique fumant.* — L'action de l'acide azotique est particulièrement intéressante, et mérite une mention spéciale (Voir la note suivante).

Action de l'acide azotique fumant sur le camphre monochloré : formation du camphre chloronitré ; par M. P. CAZENEUVE.

Si l'on fait agir à chaud l'acide azotique fumant sur le camphre monochloré normal, on obtient, au milieu de produits d'oxydation et de destruction, un camphre monochloré, mononitré, répondant à la formule :



I. — Les conditions les plus favorables à la formation de ce

dérivé sont les suivantes : On dissout le camphre monochloré dans quatre fois son poids d'acide azotique fumant. Cette dissolution se fait instantanément à froid, sans élévation de température. L'acide se colore fortement en rouge-brun. On chauffe à feu nu rapidement. Dès 60°, il se dégage d'abondantes vapeurs d'hypoazotide. La température s'élève peu à peu jusqu'à 120° environ.

Dans une dernière expérience, nous avons traité 200 grammes de camphre monochloré par 800 grammes d'acide azotique fumant. Au bout d'une heure d'ébullition vive, le mélange pesait 400 grammes ; soit 600 grammes d'acide azotique chassé.

J'insiste sur les conditions de l'opération qui sont importantes pour le rendement. On ajoute un excès d'eau froide qui précipite par l'agitation une masse pâteuse jaunâtre, que quelques lavages dépouillent de l'excès d'acide azotique. On agite le produit dans un mortier avec un grand excès d'ammoniaque concentrée. Celle-ci se colore aussitôt en rouge et abandonne insoluble et pulvérulent 150 grammes d'un corps blanc à peine jaunâtre. On traite ces 150 grammes de produit par 200 grammes d'alcool à 93° à chaud. Par refroidissement à 15°, on obtient une belle cristallisation sous forme d'aiguilles prismatiques enchevêtrées. Une deuxième cristallisation donne un produit d'une grande blancheur.

L'alcool-mère de la première cristallisation soumis à un froid de 0° se prend en masse sous forme de petits cristaux qui paraissent différents des premiers, et que nous n'avons point encore analysés. Dans les conditions où nous avons opéré, nous avons obtenu 75 grammes des deux corps. Le second est mou, indistinctement cristallisé à l'œil nu, beaucoup plus soluble dans l'alcool que son congénère. Le premier est dur et cristallise magnifiquement. C'est ce dernier que nous avons analysé et qui n'est autre qu'un camphre chloronitré. Le second corps est peut-être un isomère physique formé en même proportion. Ces premiers caractères physiques distinctifs rappellent tout à fait les différences de propriétés des camphres mono-et dichlorés avec leurs isomères. Nous poursuivons en ce moment l'étude de ce deuxième corps.

II. — Le premier corps soumis à l'analyse a donné :

Pour 0,291 de matière = 0,549 CO² et 0,1605 H²O.

Pour 0,27 de matière, 0,1735 AgCl.

	En centièmes : Trouvé	pour C ¹	0 ² 0
C	51,45	51,83	
H	6,12	6,04	
Cl	15,89	15,33	
Az	—	6,04	
O	—	20,76	
		100,00	

L'azote n'a pas été dosé. Il a été reconnu du moins qualitativement. La formule $C^{10}H^{14}ClO^4$, qui se rapproche jusqu'à un certain point des données de l'expérience, ne peut donc être invoquée.

III. — Le camphre chloroformique est très facilement soluble dans l'alcool, et plus encore soluble dans le chloroforme, dans lequel la solution étherée alcoolique donne, par évaporation lente, de magnifiques cristaux qui peuvent servir à la mensuration. Nous donnerons prochainement la description de ces cristaux.

Le camphre chloronitré a une saveur monotone, une saveur un peu amère, persistante, et d'un certain temps. Il est lévulose.

Cette inversion du pouvoir rotatoire est particulièrement remarquable. Le camphre monochloré, qui est dextrogyre, donne $[\alpha]_D^{25} = +90^\circ$.

Le chiffre que nous donnons — 6°,2, est la moyenne de plusieurs observations effectuées sur le corps chimiquement pur, provenant de plusieurs cristallisations et même d'opérations différentes.

Le point de fusion est 95°, c'est-à-dire très voisin de celui du camphre dichloré, qui est 96°. Chauffé au delà de 100°, le corps se décompose complètement, avec dégagement de vapeurs acides et dépôt charbonneux.

IV.—Le camphre chloronitré est essentiellement comparable au camphre bromonitré $C^{10}H^{14}Br(AzO^2)O$ de Robert Schiff (1). Il se forme d'ailleurs dans conditions analogues. R. Schiff fait bouillir pendant plusieurs heures le camphre bromé avec l'acide nitrique. Le camphre bromonitré apparaît en même temps que l'acide camphorique.

1) R. Schiff. *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 1402, 1880.

Toutefois, la formation du camphre chloronitré paraît plus rapide. Plusieurs heures d'ébullition sont non seulement inutiles, mais nuisibles au rendement.

Nous avons fait les expériences suivantes, très concluantes à cet égard : 50 grammes de camphre monochloré sont dissous dans 200 grammes d'acide azotique fumant. On chauffe au bain-marie pendant 5 heures. On ne peut retirer que 10 grammes de camphre chloronitré, soit le 1/5 de la quantité employée.

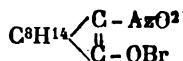
L'excès d'acide azotique, comme la chauffe prolongée, est nuisible au rendement. Nous avons chauffé pendant plusieurs heures au réfrigérant ascendant 10 grammes de camphre monochloré et 100 grammes d'acide azotique fumant. La matière est plus profondément modifiée ; elle devient difficilement purifiable par l'ammoniaque. Le poids précipitable par l'eau indique une destruction partielle assez avancée.

D'autre part, nous n'avons pas pu isoler de l'acide camphorique, comme R. Schiff, dans la préparation du camphre bromonitré. Il se forme un acide ou un mélange d'acides d'aspect résinoïde, de couleur jaunâtre ou verdâtre (suivant les conditions de l'opération) qui paraissent renfermer du chlore. L'ammoniaque, dans le traitement que nous avons adopté, entraîne précisément ces corps. Disons que la production de ces corps acides apparaît en grande quantité dans l'action lente et prolongée de l'acide azotique. Il s'en est formé 40 % dans le traitement au bain-marie pendant 5 heures. Il s'en est au contraire formé 10 % dans le mode de préparation que nous préconisons.

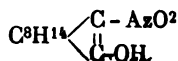
Comme propriétés, les analogies des camphres chloro et bromonitré ne laissent point de doute. Le camphre chloronitré, comme le camphre bromonitré, se transforme en camphre nitré $C^{10}H^{15}(AzO^2)O$ sous les influences hydrogénantes.

Nous reviendrons sur cette réaction qui nous a permis de découvrir une combinaison définie cristallisée de zinc et de camphre nitré.

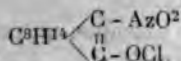
Robert Schiff donne au camphre bromonitré la formule théorique :



transformable en camphre nitré :



Par une analogie rationnelle, notre camphre chloronitré serait :



Ces formules de constitution sont prématurées et méritent d'être confirmées par des recherches plus approfondies sur les dérivés du camphre et du camphène.

V. — Nous avons tenté, sans succès, de préparer un camphre monochloré dinitré par l'action du mélange sulfonitrique : 10 grammes du corps pulvérisé ont été dissous dans un mélange formé de 50 grammes d'acide nitrique et 100 grammes d'acide sulfurique à 66°. Abandonné à lui-même, le mélange s'est échauffé peu à peu, la réaction est devenue très vive. Un résidu noirâtre est resté. Si on tempère la réaction par un mélange réfrigérant, on obtient une cristallisation de camphre monochloré non attaqué par le liquide sulfonitrique. Le camphre monochloré ne peut donc par action directe subir une nitration plus avancée que celle signalée.

Société chimique russe. — Séance du 16-28 septembre 1882. — Correspondance de M^{me} OLGA DAVIDOFF.

M. Lubavine communique à la Société, au nom de M. MESTERSKY, un mémoire sur les sels de l'acide bismuthique. L'auteur a essayé de préparer les sels barytiques de cet acide en fondant ensemble de l'oxyde de bismuth, de la baryte et du chlorate de potassium ou du salpêtre ; mais il n'a pas obtenu des produits de composition constante, car les bismuthates de baryte formés se décomposent en dégageant de l'oxygène dès qu'on lave la masse fondue à l'eau. Les précipités fournis par ce lavage sont noirs ou jaunés de rouge ou de brun, et renferment plus d'oxygène que les diverses combinaisons de Bi^2O^3 avec BaO . Ils constituent, par conséquent, des produits peroxydés, comme l'atteste leur propriété de dégager du chlore en présence de l'acide chlorhydrique. La baryte et la magnésie ne donnent pas de bismuthates lorsqu'on les fond avec Bi^2O^3 et un agent oxydant, dans les conditions où la baryte forme les produits peroxydés ci-dessus mentionnés. Lorsque ces produits barytiques sont bien lavés et ne dégagent plus d'oxygène au sein de l'eau, il suffit de les mélanger avec du oxyde de baryum pour provoquer un nouveau dégagement d'oxygène. Le contact d'une solution aqueuse de chlorate de potassium produit le même phénomène. En remplaçant dans leur

préparation le chlorate de potassium par le salpêtre, on obtient des corps plus riches en oxygène ; il faut toutefois éviter l'emploi d'un excès de baryte. Par exemple, un précipité brun obtenu au moyen du salpêtre renfermait : 46, 4 % Bi ; 39, 4 % Ba ; 1, 03 % H^2O ; 13, 17 % O : ce qui correspond approximativement à la formule $14 BaO, 5 Bi^2O^3, BiO^2, 3 H^2O$.

M. Lubavine fait connaître la suite des recherches de MM. LIND et TICHOMIROFF, relatives à l'action du courant électrique sur les chlorates (voy. t. 38, p. 552). En employant des électrodes de charbon, les auteurs ont constaté que la décomposition des chlorures alcalins n'est pas complète, et qu'elle est toujours accompagnée d'une diminution de poids du charbon positif. D'autre part, lorsqu'on fait agir le courant sur un chlorate, le poids du charbon diminue immédiatement, en même temps que le chlorate se transforme en chlorure. En employant un pôle positif en platine, les auteurs ont constaté que le chlorate se décompose en chlorure et en ozone. C'est l'ozone ou l'oxygène qui paraît occasionner, selon les auteurs, la diminution de poids de l'électrode en charbon, en transformant ce corps par oxydation en un produit présentant les propriétés du mellogène décrit par MM. Bartoli et Papasogli. Puisque les chlorates se décomposent par l'action du courant électrique, leur formation dans l'électrolyse du chlorure doit avoir une limite. Pour le chlorate de sodium, cette limite s'élève à 25 %, pour le chlorate de potassium à 30 %, et pour ce dernier corps elle atteint même 37 %, si l'on a soin d'éliminer le chlorate de potassium par la cristallisation.

M. Lubavine présente, au nom de M. LIDOFF, l'analyse du coke de pétrole. Dans la fabrication du gaz d'éclairage au moyen du pétrole, on trouve toujours dans les cornues un coke brillant, très dur, de couleur gris d'acier. L'analyse a montré que ce coke est plus pur que celui qui provient de la houille ; aussi est-il plus compact et brûle-t-il plus difficilement que ce dernier. Son emploi dans l'éclairage électrique et dans la fabrication des électrodes serait plus avantageux que celui du coke de houille. La cendre du coke de pétrole contient beaucoup d'oxyde de fer, ce qui prouve qu'à une température suffisamment élevée le pétrole peut attaquer la fonte.

M. Mendéléeff présente à la Société un mémoire de M. POTILTZINE sur la composition des eaux qui accompagnent le pétrole et de celles qui sont rejetées par les volcans de boue du Caucase.

L'auteur a analysé l'eau provenant du puits à pétrole (presqu'île de Tamane), et celle du volcan de boue de Dachkésane (près de la presqu'île d'Aliala, au bord de la mer Caspienne). Ces eaux sont alcalines et ne renferment pas trace de sulfates ; mais principalement des carbonates et des sels haloïdes, et notamment des iodures en quantité relativement considérable. L'eau du puits à pétrole contient, en outre, une proportion notable de sels à acides organiques paraissant appartenir à la série grasse. Une partie de l'iode contenu dans l'eau du volcan de boue se trouve probablement sous la forme d'iodates.

L'analyse de l'eau du puits suivants : $\text{NaCl} = 1,212\%$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0,486\%$; $\text{CaCO}_3 = 0,016\%$: total = 1,714 % ; poids du résidu solide, y compris les sels à acides organiques, a donné 1,953 %.

Donné les résultats : $\text{NaI} = 0,0098\%$; $\text{IO}_3 = 0,0996\%$; minération directe du sels à acides organiques, a

L'eau du volcan de Dachkésane : $\text{NaCl} = 2,026\%$; $\text{NaBr} = 0,008\%$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0,079\%$; $\text{CaCO}_3 = 0,016\%$: total = 2,221 %.

à l'analyse : $\text{NaI} = 0,008\%$; $\text{IO}_3 = 0,0996\%$; minération directe du sels à acides organiques, a

on a constaté, en outre, la présence de traces de potassium, de silice et de substances organiques, mais l'absence complète du soufre. Il est remarquable que les eaux de Koudako et de Dachkésane renferment plus d'iode que toutes les eaux minérales bien connues : l'eau de Koudako contient, par kilogramme, 98 milligrammes de NaI , et celle de Dachkésane 118 milligrammes.

M. Borodine annonce, au nom de M. DIANINE, que l'oxydation du phénol par une solution d'acide hypermanganique donne naissance à un diphénol $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{OH})_2$ identique avec celui qui a été obtenu par MM. Engelhardt et Latchinoff.

M. Menchoutkine rend compte des travaux suivants de M. GRIGORIEFF : 1^o analyse des eaux de quelques sources de Moscou ; 2^o sur de nouveaux gisements d'un engrais minéral. Dans ce dernier mémoire, l'auteur donne les résultats obtenus en analysant les grès et sables verts provenant de quatre localités différentes du gouvernement de Riazan. Dans les grès, la partie prédominante est le ciment, composé, outre une petite quantité d'argile, de phosphate tricalcique, de carbonate de chaux et d'hématite brune. Dans les sables, ces mêmes parties intégrantes

culièrement le premier, constituent donc des
d'autant plus que la phosphorite en question es
riser, que les gisements sont très riches, et, pou
accès facile.

M. MENCHOUTKINE expose ses recherches sur l
par la chaleur, de l'acétate d'amyle tertiaire. Il co
riences : 1° que la décomposition ne s'effectue qu
ture supérieure à 100° ; 2° qu'elle commence et
température ; 3° que la décomposition ne comm
médiatement, mais d'autant plus tôt que la tempé
élevée et que, dans les conditions les plus favorab
moins deux heures pour qu'elle devienne visibl
vitesse de décomposition est très petite au co
qu'elle augmente progressivement et atteint un m
diminuer ensuite et devenir nulle à la fin ; 5° que
décomposition est d'autant plus grande dans les di
mentionnées, que la température est plus élevée ; 6°
décomposition est limitée.

Le septième fascicule du tome XIV du *Journal d
chimique russe* contient les mémoires suivants :

1. Action du cyanure d'ammonium sur le glyoxal, p
VINE (t. 38, p. 379) ;

2. Décomposition de l'acétate d'amyle tertiaire par

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur la durée de la solidification des corps surfondus;

par M. D. GERNEZ (1).

En déterminant la solidification de phosphore surfondu, placé dans des tubes en U capillaires, plongés dans un bain à température constante, on a pu déterminer les vitesses de solidification. Un compteur spécial indiquait le temps nécessaire à la propagation du changement d'état jusqu'à la seconde surface libre.

La vitesse est d'autant plus grande que le point de solidification diffère davantage du point de fusion.

Ainsi, de $1^{\text{mm}},16$ par seconde à $43^{\circ},8$, elle est de $538^{\text{mm}},9$ à $34^{\circ},2$ et de $1030^{\text{mm}},9$ à $24^{\circ},9$.

P. A.

Détermination des densités de vapeur dans des ballons de verre à la température d'ébullition du sélénium;

par M. L. TROOST (2).

Des ballons spéciaux en verre de Clichy résistent à la température d'ébullition du sélénium (665°). Ils sont contenus dans un creuset de plombagine placé lui-même dans un four Perrot.

Comme on ne peut calculer exactement la dilatation du verre, on détermine directement le poids du ballon chauffé, successivement plein d'air et plein de vapeur, et fermé à haute température.

Il résulte des expériences que l'iode possède aux environs de 665° un coefficient de dilatation peu différent de celui de l'air.

La vapeur de soufre n'est pas encore complètement dissociée. La densité est de 2,94.

P. A.

Influence de la compressibilité des éléments sur la compressibilité des composés dans lesquels ils entrent;

par M. L. TROOST (3).

On sait que le coefficient de compressibilité de l'iode diminue avec la pression, tandis que celui du chlore ne change pas et celui du mercure non plus.

(1) *Comptes rendus*, t. 95, p. 1278.

(2) *Comptes rendus*, t. 95, p. 30, 1882.

(3) *Comptes rendus*, t. 95, p. 135, 1882.

Sous une pression de $74^{\text{mm}},33$, la densité de vapeur du chlorure de mercure à 440° est normale.

Au contraire, sous la pression de $84^{\text{mm}},12$ et de $46^{\text{mm}},3$, la densité de vapeur de l'iodure de mercure a été trouvée respectivement de 14,90 et de 14,82 au lieu de 15,712.

La variation du coefficient de compressibilité de la vapeur d'iode se retrouve donc dans la vapeur d'iodure de mercure.

P. A.

Sur divers hydrates qui se forment par la pression et la détente;
par MM. L. CAILLETET et BORDET (1).

En utilisant la détente, il se forme dans l'appareil Cailletet des cristaux avec les mélanges suivants :

Eau et hydrogène phosphoré ;

Eau et acide sulfhydrique ;

Eau, acide carbonique et hydrogène phosphoré.

P. A.

Sur la vaporisation des métaux dans le vide ;
par M. Eug. DEMARÇAY (2).

Les métaux, dans le vide, manifestent des indices de volatilisation à des températures relativement très basses.

On place le métal au fond d'un tube de $0^{\text{m}},012$ de diamètre, dans lequel on fait le vide. Un tube en U, traversé par un courant d'eau froide, descend très près du métal.

Le cadmium à 160° , le zinc à 184° , l'antimoine et le bismuth à 292° , le plomb et l'étain à 360° donnent sur le tube en U des dépôts notables, ayant, si l'expérience est suffisamment prolongée, l'aspect métallique.

A 184° , le cadmium donne, après 20 heures, un dépôt d'un décigramme.

P. A.

Loi de congélation des solutions benzéniques des substances neutres ; par M. F.-M. RAOULT (3).

L'auteur a vérifié pour un grand nombre d'acétones, d'aldehydes, d'éthers, d'hydrocarbures et de leurs dérivés, la loi qui avait déjà posée pour les solutions aqueuses et il en conclut :

« Dans une multitude de cas, l'abaissement du point de congélation d'un dissolvant ne dépend que du rapport entre les nom-

(1) *Comptes rendus*, t. 95, p. 58, 1882.

(2) *Comptes rendus*, t. 95, p. 183, 1882.

(3) *Comptes rendus*, t. 95, p. 187, 1882.

bres des molécules du corps dissous et du dissolvant. Il est indépendant de la nature, du nombre, de l'arrangement des atomes qui composent les molécules dissoutes. » P. A.

Loi générale de congélation des dissolvants ;

par M. F.-M. RAOULT (1).

Si l'on multiplie le poids moléculaire M d'un corps par le coefficient d'abaissement A , c'est-à-dire l'abaissement du point de congélation dû à 1 gr. de substance dissoute dans 100 gr. de dissolvant, on obtient $MA = T$, abaissement moléculaire de congélation, c'est-à-dire l'abaissement du point de congélation causé par une molécule dissoute dans 100 gr. de liquide. T est un nombre constant, mais variable pour chaque liquide. Il est de 37 pour l'eau, 28 pour l'acide formique, 39 pour l'acide acétique, 49 pour la benzine, 70,5 pour la nitrobenzine, et 117 pour le bromure d'éthylène. Si on divise T par le poids moléculaire du liquide, ce qui revient à ramener les résultats au cas où une molécule du corps dissous serait contenue dans 100 molécules de dissolvant, on trouve que les quotients $\frac{T}{m}$ s'éloignent fort peu de la valeur de $0^{\circ},622$. Il n'y a d'exceptions que pour l'eau qui donne $2^{\circ},05 = 3 \times 0,685$. Il faut donc supposer que la molécule physique de l'eau est formée de trois molécules chimiques et pèse par conséquent 54.

On peut donc formuler la loi suivante :

Une molécule d'un composé quelconque, en se dissolvant dans 100 mol. d'un liquide quelconque, de nature différente, abaisse le point de congélation de ce liquide d'une quantité à peu près constante et voisine de $0^{\circ},62$. P. A.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la cristallisation de l'hydrate de chlore ;

par M. A. DITTE (2).

L'auteur a obtenu des cristaux bien nets, semblant appartenir au système cubique, en plaçant l'hydrate de chlore dans un tube

(1) *Comptes rendus*, 1882, t. 95, p. 1030.

(2) *Comptes rendus*, 1882, t. 95, p. 1283.

de Faraday, chauffant la branche renfermant l'hydrate, de manière à le décomposer, et abandonnant le système à un refroidissement très lent.

Sur les hydrates de glucinium; par M. J. H. van BEMMEL.

L'auteur distingue deux hydrates qu'il désigne par α et β .
Hydrate de glucinium α .— On dissout l'hydrate β dans l'acide sulfurique, on précipite la solution par la potasse, on redissout le dépôt dans un excès du réactif, et, après avoir ajouté une certaine quantité d'eau, on fait bouillir. L'hydrate α ne tarde pas à se déposer sous la forme d'un précipité grenu qu'il suffit de laver avec l'eau chaude dans un appareil qui le mette à l'abri du contact du gaz carbonique, et de sécher sur l'acide sulfurique. C'est une poudre extrêmement fine, renfermant $\text{GlO}, \text{H}_2\text{O}$, inaltérable jusqu'à 200° ; à une température supérieure, cet hydrate perd d'abord rapidement les $4/5$ de son eau (vers $215-220^\circ$), mais pour chasser les dernières traces, il faut la chaleur du rouge-blanc. Dans l'air saturé d'humidité, l'hydrate primitif condense encore de $1/4$ à $1/2 \text{ H}_2\text{O}$, mais exposé ensuite dans une atmosphère sèche, il perd de nouveau rapidement cet excès d'eau. L'hydrate séché vers 220° fixe à la longue dans l'air humide 1 mol d'eau, mais la perd ensuite dans l'air sec, de sorte qu'il renferme après la même quantité d'eau qu'avant son séjour dans l'air humide. Enfin l'hydrate calciné au rouge et devenu tout à fait anhydre n'emprunte à l'air chargé d'humidité qu'une très petite quantité d'eau.

Hydrate- β .— Le sulfate de glucinium est précipité par l'ammoniaque et le précipité gélatineux lavé à l'abri du gaz carbonique. Les lavages sont longs et, malgré les précautions prises, l'hydrate renferme une petite quantité (2 %) d'anhydride cerise. L'hydrate β est une poudre fine qui, séchée sur l'acide sulfurique, renferme $\text{GlO} + 1,47\text{H}_2\text{O}$. Mais, comme pour les autres hydrates colloïdaux, cette composition n'est pas constante. Dans l'air humide, il se charge d'une quantité considérable d'eau, qu'à $4 \text{ H}_2\text{O}$. Sous l'action de la chaleur, l'hydrate perd graduellement son eau; à 50° , il renferme $\text{GlO}, + 1,39\text{H}_2\text{O}$; à 75° , il en tient $1,29\text{H}_2\text{O}$; à 100° , $1,18\text{H}_2\text{O}$; à 125° , $1,08\text{H}_2\text{O}$, et la composition normale $\text{GlO}, \text{H}_2\text{O}$ n'est atteinte qu'entre 150 et 200° . Au-d

de 200°, il subit les mêmes changements que l'hydrate α , mais le départ de l'eau semble s'effectuer plus lentement encore. Comme les hydrates gélatineux de SiO_2 , MnO_2 et SnO_2 , il se charge de certains sels, par exemple de sulfate de potassium lorsqu'il est mis à digérer avec des solutions de ces sels; l'hydrate α ne possède pas cette propriété.

La modification grenue de l'hydrate de glucinium ressemble plus à l'hydrate magnésien que l'hydrate gélatineux; les changements qu'ils éprouvent par la chaleur sont semblables, seulement la déshydratation qui commence vers 200° pour l'hydrate grenu de glucinium ne s'effectue qu'au rouge pour l'hydrate magnésien. Sous le rapport des propriétés de son hydrate, le glucinium est donc intermédiaire entre le baryum et l'aluminium.

A. H.

Sur le thorium métallique

L'auteur a préparé le thorium métallique en fondant dans un creuset de fer le chlorure de thorium avec du sodium et du chlorure de sodium et du chlorure de sodium. Après avoir résidu par l'eau, il reste une partie de cristaux microscopiques.

Le thorium métallique est brillant et lustré, il prend l'éclat métallique sous la pression. Il fond au-dessous du rouge avec le brome.

Chauffé, il brûle dans le chlore et dans les vapeurs de brome, d'iode, de soufre. L'eau est sans action. L'acide sulfurique étendu le dissout lentement avec dégagement d'hydrogène; l'acide concentré, avec dégagement de SO_2 . L'acide nitrique est presque sans action. L'acide chlorhydrique fumant le dissout aisément avec dégagement d'hydrogène. Le métal de Berzelius se comporte de même.

La densité du thorium est égale à 11,0 en moyenne; le métal obtenu par M. Chydenius devait être impur, car sa densité n'était que de 7,657 à 7,795. La densité de la thoriane est égale à 10,22, c'est-à-dire beaucoup plus forte que ne l'ont indiqué Berzelius (9,402), M. Damour (9,366) et M. Chydenius (9,228). Si l'on envisage le thorium comme tétratomique, on a pour son volume atomique le nombre 21,1 qui coïncide avec les volumes atomiques

MILSON (1).

Le thorium fond dans un creuset de platine avec le potassium avec un traitement du thorium par le brome, la quantité composée

est infusible; il prend un éclat métallique à l'air et brûle dans l'air ou dans l'oxygène.

(1) *Comptes rendus*, t. 95, p. 727. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2537 à 2547.

du zirconium (21,7), du cérium (21,1), du lanthane (22,6) et du didyme (21,5). Cette analogie justifie la tétravalence du thorium.

ED. W.

Détermination de l'équivalent du thorium ;

par M. F.-L. NILSON (1).

La décomposition du sulfate de thorium pur laisse un résidu de thorine pure dont le poids sert à calculer l'équivalent du métal. En employant le sulfate pur, l'auteur est arrivé pour l'équivalent du thorium au nombre 58,11, ce qui donne pour son poids atomique, en envisageant le thorium comme tétravalent, le nombre 232,4.

Le sulfate analysé se présentait en grands cristaux brillants renfermant $(\text{SO}_4)^2 \text{Th} + 9\text{H}_2\text{O}$ et perdant leur eau de cristallisation à une température assez basse. Les eaux-mères de ces cristaux en fournissaient d'autres, opaques, ne renfermant que 8 H_2O et qui ont donné exactement le même équivalent (58,0). Le sulfate employé était donc incontestablement pur.

Le poids atomique déduit des analyses de Berzelius varie de 235 à 240 ; M. Chydenius est arrivé à des nombres variant de 231 à 241 et M. Damour aux nombres 229 à 235. M. Clève, en 1868, a admis le nombre 234.

ED. W.

Sur la forme cristalline, la chaleur spécifique et l'atome du thorium ; par M. F.-L. NILSON (2).

L'examen des cristaux microscopiques qu'a obtenus l'auteur (diamètre = $0^{\text{mm}},15$), montre une combinaison régulière de l'octaèdre et du tétraèdre ; c'est la forme que présente le silicium. Ce thorium renferme de la thorine (2,40 % d'oxygène) et un peu de fer (0,84 %). En tenant compte de ces impuretés, les corrections à la densité observée (11,1) conduisent au nombre 11,23 ; le volume atomique devient alors 20,91. La chaleur atomique de l'oxygène dans la thorine est 4,08, très rapprochée de celle de l'oxygène dans le zirconium, le silicium (3,70), l'anhydride titanique (3,79), etc.

La chaleur spécifique du thorium a été trouvée égale à 0,0276 (moyenne de 6 déterminations, avec les nombres extrêmes 0,0273

(1) *Comptes rendus*, t. 95, p. 229. — En extenso : *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2529 à 2537.

(2) *Comptes rendus*, t. 96, p. 346. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 153-163.

et 0,02774), ce qui conduit bien à classer le thorium comme élément tétravalent, avec le poids atomique 232,4 qui conduit à la chaleur atomique, 6,41.

Cette tétravalence résulte encore : de l'isomorphisme du thorium et du silicium ;

Du volume atomique, très voisin de celui des éléments de cet ordre ;

De l'isomorphisme de la thorine avec la zirconie, l'anhydride titanique et l'anhydride stannique, ainsi que des autres considérations développées dans les diverses notes de l'auteur. ED. W.

Sur le bisulfhydrate d'ammoniac

par M. ISAMBERT (1).

Des considérations d'ordre thermodynamique, de la compression, des mesures de la chaleur de dissolution, conduisent à conclure que le bisulfhydrate se sépare en se séparant intégralement du sulfure d'ammoniac. Le plus probant est celui fourni par la condensation de la vapeur. La chaleur dégagée par la condensation de la vapeur trouvée égale à la chaleur de dissolution. Au point de chaleur dégagée lors de la condensation du sulfure d'ammoniac et de l'ammoniac à la température de 0°C, on voit que le sulfure d'ammoniac ne se condense pas.

Les expériences faites sur la diffusion, les mesures de la chaleur de dissolution, déterminent l'authenticité du bisulfhydrate. Le résultat est que le bisulfhydrate se vaporise sans se décomposer. Le résultat est que la chaleur dégagée par la condensation de la vapeur qui a été trouvée égale à la chaleur de dissolution. Au point de chaleur dégagée lors de la condensation du sulfure d'ammoniac et de l'ammoniac à la température de 0°C, on voit que le sulfure d'ammoniac ne se condense pas. P. A.

Sur quelques combinaisons du bisulfure et du biséléniure d'étain ; par M. A. DITTE (2).

On peut obtenir, à l'état de cristaux parfaitement nets, des sels analogues aux stannates, mais dans lesquels l'oxygène est remplacé par du soufre ou du sélénium.

$\text{SnS}^2, \text{KS}, 3\text{HO}$ s'obtient en faisant bouillir une solution concentrée de monosulfure de potassium avec des quantités correspondantes d'étain et de soufre. Tout se dissout. On fait cristalliser dans le vide.

On opère de même pour avoir le sel $\text{Sn Se}^2, \text{KS}, 3\text{HO}$, très soluble, altérable à l'air, ou $\text{Sn Se}^2, \text{KSe}, \text{HO}$, de propriétés analogues.

L'auteur a également obtenu et décrit les composés suivants :

Sulfostannate de soude $\text{SnS}^2, \text{NaS}, 3\text{HO}$.

— d'ammoniac $3\text{SnS}^2, \text{AzH}^4\text{S}, 6\text{HO}$.

— de baryte $\text{SnS}^2, \text{BaS}, 8\text{HO}$.

(1) *Comptes rendus*, t. 95, p. 1355.

(2) *Comptes rendus*, t. 95, p. 641, 1832.

Sulfostannate de strontiane $\text{SnS}^2, \text{SrS}, 12\text{HO}$.

— de chaux $\text{SnS}^2, 2\text{CaS}, 14\text{HO}$.

Séléniosulfostannate d'ammoniaque $3\text{SnSe}^2, \text{AzH}^4\text{S}, 3\text{HO}$.

P. A.

Sur l'équivalent des iodures de phosphore; par M. L. TROSCHE.

La densité du biiodure de phosphore, prise à basse pression dans une atmosphère d'azote, à 265° en ayant soin de chauffer rapidement pour éviter la décomposition, a donné 18,0 et 18,2. La densité théorique pour Ph^2I^2 est 19,7.

La densité de vapeur du triiodure a été trouvée dans les mêmes conditions de 14,32 et 14,61. La densité calculée de PhI^3 est 14,29.

P. A.

Sur le chlorure de pyrosulfuryle; par M. D. KONOVALOFF.

Le chlorure de pyrosulfuryle $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$, parfaitement pur, bouillant à 153° sous une pression de 752 millimètres, d'une densité de 1,872, a, dans six expériences faites d'après la méthode de V. Meyer, présenté des densités de vapeur variant de 7,2 à 7,4. La théorie exige 7,43.

Ce composé ne fait donc pas exception à la loi d'Avogadro.

P. A.

Reproduction de la calcite et de la withérite;

par MM. BARRON et BRUNEAU (3).

Calcite. — Une trompe alimentée d'eau de Seine aspire l'air chargé de gaz ammoniac. Il se forme dans le tube d'échappement des cristaux rhomboédriques de carbonate de chaux.

En une demi-heure, on obtient des cristaux très nets avec un débit d'un litre par minute.

En 36 heures, un tube de 0^m,008 de diamètre est obstrué.

Withérite. — En opérant avec de l'eau distillée tenant en solution 0^r,20 de CO^3Ba par litre à la faveur de l'acide carbonique, il se forme des cristaux qui semblent être de la withérite. P. A.

Sur l'isomérisie des sulfites cuivreux; par M. A. ETARD (4).

En faisant varier la température, la concentration et l'acidité de la liqueur, on peut obtenir différents sulfites basiques de cuivre.

(1) *Comptes rendus*, t. 95, p. 203, 1882.

(2) *Comptes rendus*, t. 95, p. 1284, 1882.

(3) *Comptes rendus*, t. 95, p. 182, 1882.

(4) *Comptes rendus*, t. 95, p. 38 et 137, 1882.

par l'action de SO^2 sur l'acétate de cuivre. Ces différents sels sont encore des composés définis. L'un d'eux est représenté par $\text{SO}^3\text{Cu}^2, 9\text{Cu}^2\text{O}$, soit 96 % de Cu^2O .

En faisant arriver à chaud SO^2 dans une solution saturée de verdet dans l'acide acétique ordinaire, la liqueur verte passe au bleu foncé, et il se dépose un sel blanc qui, lavé à l'eau, l'alcool et l'éther, offre la composition $\text{SO}^3\text{Cu}^2, \text{H}^2\text{O}$.

Tagojsky avait annoncé un sulfite cuivreux rouge, contesté par Péans de Saint-Gilles. Or, en faisant agir une solution de SO^2 sur $\text{SO}^3\text{Cu}^2, \text{SO}^3\text{Na}^2, 2\text{H}^2\text{O}$, on obtient un sulfite rouge de même formule que le blanc. Mais sa densité est 4,46, celle du blanc étant 3,83.

L'auteur suppose que le sel rouge est un polymère et l'appelle isosulfite, et d'une façon plus précise, octosulfite $\text{S}^8\text{O}^{32}\text{Cu}^{16}\text{H}^{16}$.

P. A.

De la réduction de certains minerais d'argent par l'hydrogène et la voie humide; par M. LAUR (1).

Les sulfure, chlorure, bromure et iodure d'argent sont réduits par l'hydrogène naissant.

Dans une chaudière de fonte, on fait bouillir un mélange de lessive de soude au centième, de minerai d'argent pulvérisé, et d'amalgame à 3 % d'étain.

L'argent se dissout dans le mercure. Suivant les cas, il se forme du sulfostannate, chlorure, etc. de sodium.

P. A.

Sur la décomposition des phosphates par le sulfate de potasse; par M. Henry GRANDEAU (2).

A très haute température, le phosphate d'alumine réagit sur le sulfate de potasse pour donner un phosphate double et de l'alumine cristallisée, en proportion d'autant plus considérable que la température est plus élevée.

Le résultat est le même pour la glucine, les oxydes de cérium et de didyme, de cobalt et de nickel.

Avec les métaux alcalino-terreux, on n'obtient jamais les oxydes cristallisés.

Avec les phosphates de métaux pouvant donner des acides, on obtient les sels correspondants, chromates, uranates, etc.

P. A.

(1) *Comptes rendus*, t. 95, p. 36, 1882.

(2) *Comptes rendus*, t. 95, p. 921. 1882.

Sur quelques arsénates neutres au tournesol;
par MM. E. FILHOL et SENDERENS (1).

Les auteurs décrivent différents sels neutres au tournesol.

Le sel $2 \text{AsO}_5 \cdot 3(\text{NaO}, \text{HO}) + 6\text{HO}$ du système clinorhombique, le sel $4\text{AsO}_5 \cdot 3(\text{NaO}, \text{HO}) \cdot 3(\text{KO}, \text{HO}) + 18\text{HO}$ sont neutres.

La solution de ces arsénates, parvenue à un certain degré de concentration, se dédouble en cristaux acides au sein d'une liqueur alcaline.

P. A.

Sur un hydrate d'acide molybdique; par M. F. PARMENTIER (2).

Le précipité cristallisé jaunâtre qui se dépose dans les flacons de molybdate d'ammoniaque mélangé d'acide nitrique est un hydrate d'acide molybdique, de composition $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HO}$, appartenant au système clinorhombique.

P. A.

Production par voie sèche de quelques uranates cristallisés;
par M. A. DITTE (3).

Le procédé consiste à chauffer l'oxyde vert d'uranium U_3O_8 avec un chlorure alcalin ou alcalino-terreux, dans un creuset de platine dont le fond est porté à très haute température. Il se forme dans la région supérieure relativement froide un anneau constitué de cristaux d'urate empâtés dans le chlorure. On les sépare par l'eau qui ne dissout pas l'urate. On rajoute du chlorure, après avoir enlevé l'anneau, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction. On trouve au fond du creuset un mélange de UO et de U_4O_9 .

En ajoutant le carbonate correspondant au chlorure, tout se transforme en urate, sans résidu.

Le chlorate donne le même résultat.

On a pu faire cristalliser ainsi les urates de sodium, potassium, rubidium, lithium, magnésium, calcium, strontium et baryum.

P. A.

Sur la reproduction des osmures d'iridium;
par M. H. DEBRAY (4).

En chauffant l'iridium avec la pyrite de fer, il se forme d'abord du sulfure qui se décompose à haute température, pour donner

(1) *Comptes rendus*, t. 95, p. 343. 1882.

(2) *Comptes rendus*, t. 95, p. 839. 1882.

(3) *Comptes rendus*, t. 95, p. 988. 1882.

(4) *Comptes rendus*, t. 95, p. 878. 1882.

de l'iridium cristallisé. L'acide chlorhydrique étendu sépare le métal sous la forme d'octaèdres réguliers.

L'osmium, chauffé de la même manière, donne également des cristaux du système cubique.

En traitant, par le même procédé, un mélange d'osmium et d'iridium, en proportions variables, il était intéressant de voir si l'on obtiendrait des cristaux d'une composition déterminée, ou un alliage à proportions variables, comme ceux que fournit la nature.

L'expérience a donné plusieurs échantillons, à proportions différentes d'osmium et d'iridium. Ces deux métaux sont donc isomorphes et les osmiures naturels ne sont probablement que de véritables mélanges isomorphiques.

P. A.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la production des amines; par M. BAUBIGNY (1).

Les amides d'acides monobasiques, chauffées à haute température en vase clos, avec des alcools en excès, fournissent des amines renfermant les radicaux de ces alcools; ainsi, l'acétamide, chauffée avec l'alcool éthylique, donne de l'acétate d'éthylamine.

Il n'est pas nécessaire de préparer l'amide; on peut employer le sel ammoniacal qui, dans une première phase de la réaction, perd de l'eau pour donner l'amine; le benzoate d'ammoniaque, chauffé avec de l'alcool, donne du benzoate d'éthylamine; le même sel se forme par l'action d'une solution alcoolique d'ammoniaque sur le benzoate d'éthyle. En prolongeant l'action de la chaleur, et avec une plus grande quantité d'alcool, on obtient les diamines et les triamines.

Le phénol ne se comporte pas comme les alcools et ne fournit pas d'aniline.

L'auteur n'a pas encore publié les détails de ses expériences et fait connaître les conditions de température et de quantités de matière nécessaires pour déterminer ces réactions.

E. GR.

Action de la triéthylamine sur la trichlorhydrine;
par M. E. REBOUL (2).

1 volume de trichlorhydrine et 3 volumes de triéthylamine réagissent facilement en vase clos à 100°. Au bout de quelques

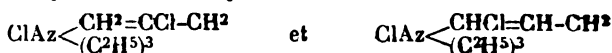
(1) *Comptes rendus*, t. 95, p. 646, 1882.

(2) *Comptes rendus*, 1882, t. 95, p. 993.

heures la réaction est presque terminée, et le contenu du tube refroidi est à peu près pris en masse. Il ne se dégage pas de gaz.

On dissout dans l'eau, qui sépare la triéthylamine, dont les dernières traces sont chassées au bain-marie.

La masse sirupeuse, contenant des cristaux, est un mélange de chlorhydrate de triéthylamine et de deux chlorures isomères:



Chlorure d' α -chlorallyltriéthylammonium Chlorure de β -chlorallyltriéthylammonium

Le chlorhydrate est séparé par l'alcool bouillant, mais il est inutile de le séparer d'avance. En effet, en ajoutant à la solution du mélange du PtCl_4 à 25 ou 30 %, on voit se former un abondant précipité, très soluble à chaud.

Par refroidissement, il se dépose d'abord des aiguilles rouge-orangé, groupées en mamelons d'un chloroplatinate (α); puis, en concentrant et refroidissant encore, des cristaux non aiguillés jaune-orangé (β), enfin, le sel de triéthylamine se trouve dans les dernières eaux-mères.

La triéthylamine agit donc d'abord comme la potasse pour donner les glycides $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ et $\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ qui s'unissent ensuite à la triéthylamine en excès, pour donner les chlorures d'ammonium quaternaires. En effet, si on répète l'opération en mettant une quantité insuffisante de triéthylamine, on obtient les glycides chlorhydriques isomériques.

Le chlorure α a été également obtenu en traitant directement la triéthylamine par le glycide α $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (94°) et le mélange des chlorures α et β , en répétant l'expérience avec le mélange des deux glycides isomériques, que donne l'action de la potasse sur la trichlorhydrine.

P. A.

Action du chlorure d'aluminium sur l'acétone;

par M. E. LOUISE (1).

En chauffant doucement de l'acétone, dans laquelle on ajoute peu à peu du chlorure d'aluminium, il se forme une masse solide noirâtre, que surnage un liquide noir.

Le produit brut, distillé dans la vapeur d'eau, donne 35 à 40 % d'oxyde de mésityle (128°-130°) et ensuite de la phorone (195°-196°), que l'on sépare du produit distillé par le refroidissement artificiel. Il se forme des cristaux fusibles à 28°.

P. A.

(1) *Comptes rendus*, t. 95, p. 602, 1882.

Sur les acétoximes; par H. A. JANNY (1).

L'auteur donne le nom d'acétoximes à une série de corps qui résultent de la combinaison des acétones avec l'hydroxylamine, avec élimination d'une molécule d'eau : il suffit, pour les obtenir, d'abandonner à la température ordinaire pendant un temps variable un mélange de l'acétone et d'une solution aqueuse d'hydroxylamine.

Diméthylacétoxime $\text{CH}_3\text{-C(AzOH)-CH}_3$. — Ce corps, dont la préparation a été décrite antérieurement (t. 38, p. 562), fond à $59\text{--}60^\circ$ et bout à $134^\circ,8$; il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Éthylméthylacétoxime $\text{C}^2\text{H}_5\text{-C(AzOH)-CH}_3$. — On abandonne pendant 24 heures un mélange d'éthylméthylacétone et d'hydroxylamine en solution aqueuse; on épuise alors par l'éther et on distille ce dernier. On obtient ainsi un liquide incolore, bouillant à $152\text{--}153^\circ$, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther, ayant pour densité 0,9195. Ce corps forme avec la soude une combinaison cristallisée; l'acide chlorhydrique le détruit en régénérant l'hydroxylamine.

Méthylpseudobutylacétoxime $\text{CH}_3\text{-C(AzOH)-C(CH}_3)_3$. — Ce corps se produit par l'action de la pinacoline sur l'hydroxylamine; il se présente en fines aiguilles incolores, fusibles à $74\text{--}75^\circ$, très solubles dans l'alcool, l'éther, l'eau chaude, l'éther de pétrole, l'alcool méthylique, la benzine, l'acétone, le chloroforme, peu solubles dans l'eau froide. Il peut être sublimé sans altération.

Méthylphénylacétoxime $\text{CH}_3\text{-C(AzOH)-C}_6\text{H}_5$. — On l'obtient par l'action de l'hydroxylamine sur l'acétophénone en présence d'alcool faible; il forme des aiguilles soyeuses, incolores, fusibles à 59° , solubles dans les acides et dans les alcalis. Sa saveur est brûlante; il distille sans décomposition notable, et est entraîné par la vapeur d'eau. Il est extrêmement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acétone, la ligroïne, le chloroforme.

Diphénylacétoxime $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(AzOH)-C}_6\text{H}_5$. — Ce corps se prépare au moyen de la benzophénone et de l'hydroxylamine; il forme des aiguilles soyeuses, fusibles à $139,5\text{--}140^\circ$, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, très peu solubles dans l'eau froide. L'acide chlorhydrique bouillant le détruit avec formation d'hydroxylamine.

AD. F.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2778.

Sur les aldoximes; par M. J. PETRACZEK (1).

Ethylaldoxime C^2H^5AzO . — On abandonne pendant 12 heures à la température ordinaire un mélange d'aldéhyde et d'hydroxylamine en solution aqueuse; on épuise ensuite par l'éther et on distille celui-ci. On obtient un liquide incolore, bouillant à 114-115°, soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ce corps réagit sur le chlorure d'acétyle avec dégagement de gaz chlorhydrique; il se combine également à la soude; les acides bouillants le décomposent avec formation d'hydroxylamine.

Propylaldoxime C^3H^7AzO . — On prépare ce corps comme le précédent, en substituant l'aldéhyde propylique à l'aldéhyde éthylique; c'est un liquide incolore, bouillant à 130-132°, moins soluble dans l'eau que l'éthylaldoxime.

Isobutylaldoxime C^4A^9AzO . — Liquide incolore, bouillant à 139°, moins soluble dans l'eau que les précédents.

Benzylaldoxime C^7H^7AzO . — On abandonne pendant 24 heures un mélange d'aldéhyde benzoïque et d'hydroxylamine en présence d'alcool faible, dans une atmosphère d'acide carbonique; on épuise ensuite par l'éther et on évapore celui-ci. Le benzylaldoxime bout avec décomposition partielle au-dessus de 200°. Il se présente sous la forme d'un liquide huileux et de cristaux fusibles à 161°,5. L'acide chlorhydrique bouillant le décompose avec formation d'hydroxylamine.

AD. F.

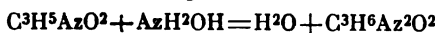
Sur les nitrosoacétones; par MM. F.-P. TREADWELL
et B. WESTENBERGER (2).

Nouveau mode de formation de l'acide acétoximique. — Lorsqu'on abandonne pendant une semaine une solution potassique d'acétylacétate d'éthyle après l'avoir additionnée de nitrite de sodium et avoir acidulé le mélange par l'acide sulfurique, on peut en extraire par l'éther de l'acide acétoximique $CH^3 \cdot C(AzOH) \cdot CH(AzOH)$ identique avec le produit obtenu par V. Meyer et A. Janny au moyen de la dichloracétone et de l'hydroxylamine (Voy. t. 30, p. 192). La formation de ce corps dans ces conditions peut s'expliquer en admettant que la nitrosoacétone formée dans la première phase de la réaction s'est partiellement décomposée sous l'action de l'acide sulfurique en donnant de l'hydroxylamine, et que

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2783.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2786.

les deux corps ont ensuite réagi l'un sur l'autre suivant l'équation



Nitroso-isobutylacétone. — A une dissolution de 25 gr. d'isobutylacétate d'éthyle dans 8 gr. de potasse et 300 cc. d'eau, on ajoute 10 gr. de nitrite de sodium en solution aqueuse, puis on acidule, et on épuise par l'éther : celui-ci abandonne par évaporation des lamelles blanches, fusibles à 42°, ayant pour formule $C^7H^{13}AzO^3$; ce corps est soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau chaude; il se dissout en jaune dans les alcalis.

AD. F.

Contribution à l'étude de l'acide acétylène-dicarbonique;
par M. E. BANDROWSKI (1).

L'acide acétylène-dicarbonique anhydre, qu'on obtient par dessiccation sur l'acide sulfurique, cristallise dans l'éther sous la forme de tables et fond à 175° en se décomposant. L'éther méthylique, $C^4O^4(CH^3)^2$, se prépare en chauffant le sel potassique acide, C^4KHO^4 , avec deux parties d'acide sulfurique concentré et quatre parties d'alcool méthylique. Liquide doué d'une odeur aromatique et piquante, distillant à 195-198° en se décomposant un peu. L'analyse correspond à la formule $C^4O^4(CH^3)^2$.

L'acide acétylène-dicarbonique se combine quantitativement aux acides halogènes. On obtient des produits d'addition : l'un d'eux, en combinaison avec l'acide bromhydrique, n'est autre que l'acide fumarique bromé, fusible à 177-178°. On a rangé, par analogie, les deux autres dérivés d'addition des acides chlorhydrique et iodhydrique dans la série de l'acide fumarique.

Acide fumarique chloré $C^4H^3ClO^4$. — On agite dans un flacon bouché l'acide acétylène-dicarbonique avec la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire à la dissolution; le mélange s'échauffe, et il se dépose bientôt un précipité blanc qu'on filtre au bout de vingt-quatre heures; on le sèche sur l'acide sulfurique et la potasse, et on le fait cristalliser dans l'éther. Ce corps se compose de petits cristaux, visibles au microscope; il fond à 178° et distille à 190° en se décomposant; il est facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. La solution filtrée du premier dépôt d'acide chlorofumarique peut encore en fournir une nouvelle portion, par évaporation. Le sel potassique, $C^4H^3KClO^4$, se précipite lorsqu'on sature une solution aqueuse de l'acide par le carbonate de potassium. On peut le faire cristalliser dans l'eau; en évaporant len-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2694.

tement, on obtient des prismes transparents. Les sels d'argent et de plomb sont cristallins et peu solubles.

On connaît déjà deux acides de la même composition; le premier, obtenu par M. Carius, en faisant agir l'acide hypochloreux sur la benzine; le second, préparé par MM. Perkin et Duppa, en décomposant par l'eau un acide $C^4O^2Cl^3H$, obtenu en traitant l'acide tartrique par le perchlorure de phosphore. Cet acide maléique chloré est, selon toutes les probabilités, identique au produit d'addition de l'acide acétylène-dicarbonique.

Acide fumarique bromé, $C^4H^3BrO^4$. — L'acide acétylène-dicarbonique se dissout avec un grand dégagement de chaleur dans l'acide bromhydrique saturé à 0°. Par refroidissement l'acide fumarique bromé, fusible à 177-178°, se dépose; il est identique au corps décrit par MM. Kekulé et Fittig.

Acide fumarique iodé, $C^4H^3IO^4$. — Se prépare comme le précédent, avec l'acide iodhydrique. Fins cristaux, fusibles à 182-184°, en se décomposant. Le sel potassique cristallise; les sels de plomb et d'argent sont des précipités cristallins.

En traitant l'acide acétylène-dicarbonique par l'acide hypochloreux, il se produit une action énergique. La plus grande partie de l'acide est totalement décomposée.

H. G.

Sur l'alcool allylique monochloré; par M. L. HENRY (1).

On fait bouillir au réfrigérant ascendant l'épidichlorhydrine $CH^2=CHCl-CH^2Cl$ (ébull. 95°) avec une solution alcaline étendue. Par distillation on sépare facilement l'alcool allylique monochloré α , $CH^2=CCl-CH^2.OH$. C'est un liquide d'une densité de 1,164, qui bout à 136°. L'éther acétique bout à 145°. L'éther bromhydrique, produit à l'aide de $PhBr^3$, bout à 121°. L'éther sulfocyanique bout à 180-181°.

L'alcool allylique monochloré se dissout aisément dans l'acide sulfurique. Il se dégage HCl et on obtient, par distillation avec l'eau, de l'alcool pyruvique $CH^3-CO-CH^2.OH$.

P. A.

Recherches sur les courbes de solubilité dans l'eau des différentes variétés d'acide tartrique; par M. E. LEIDIE (2).

L'auteur donne la table de solubilité des acides tartriques droit et gauche et de l'acide racémique.

La courbe de solubilité est la même pour les acides tartriques droit et gauche.

P. A.

(1) *Comptes rendus*, t. 95, p. 849; 1882.

(2) *Comptes rendus*, t. 95, p. 87; 1882.

Sur les degrés de nitrification limites de la cellulose;

par M. VIEILLE (1).

1° Les durées de trempage qui déterminent la nitrification maxima sont très variables avec le degré de concentration de l'acide azotique. L'action, rapide pour la densité 1,50 (2 à 3 heures), exige 120 heures pour la densité 1,483. A partir de la densité 1,47 le coton ne conserve plus l'aspect primitif, il se gonfle et se dissout dans l'acide. Dans ces conditions la limite est rapidement atteinte ($\frac{1}{3}$ heure). Si la densité tombe à 1,46, le coton ne se dissout plus; il paraît inattaqué, mais la fibre est friable.

2° Le dernier produit n
avec l'acide à 1,45.

3° La limite supérieure
mélange sulfonitrique.

La proportion d'acide sul
tesse de la réaction.

Le produit le plus nitré r

(C²³)

coton mononitré, obtenu

on exige l'emploi d'un

influence guère que sur la vi-

formule

P. A.

**Sur l'influence du temp
de la saccharose**masse dans l'inversion
URECH (2).

L'auteur a remarqué que l'inversion de la saccharose est une réaction exothermique; il est donc nécessaire de tenir compte de ce fait, lorsqu'on cherche à obtenir une constante de la vitesse de la réaction. Cette cause d'erreur a été éliminée, en plaçant le mélange dans une grande quantité d'eau. Il ressort des tableaux des expériences que la quantité de saccharose intervertie est à peu près égale dans un même espace de temps. La quantité d'acide chlorhydrique augmente, il est vrai, en proportion des progrès de l'inversion, et devrait, par conséquent, hâter cette réaction. Mais on peut admettre que les molécules de saccharose intervertie déterminent un certain équilibre.

H. G.

Vitesse de précipitation, par le sucre interverti, de l'oxyde cuivreux de la liqueur de Fehling; par M. F. URECH (3).

L'auteur a remarqué que la quantité d'oxyde cuivreux réduit par le sucre interverti est proportionnelle à la durée de la réac-

(1) *Comptes rendus*, t. 95, p. 132; 1882.(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2457.(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2587.

tion, toutes les fois qu'on emploie une quantité de sucre interverti cinq fois supérieure à la quantité théorique. Il est pourtant nécessaire de se placer dans des conditions identiques quant à la surface du vase dans lequel on opère, la perte plus ou moins grande par radiation de chaleur dégagée, pouvant ralentir ou hâter la réaction.

Si P représente la quantité totale de Cu^2O précipité,

I l'unité de temps; n , le nombre d'unités de temps,

q la quantité de Cu^2O précipitée pendant l'unité de temps,

on a $P = I \cdot n \cdot q$ et on trouve que $q = \frac{P}{n \cdot I}$ est une constante.

Si, au contraire, on n'emploie que la quantité de sucre interverti théoriquement nécessaire à la réduction, la vitesse de la réaction reste constante, dans un temps six fois plus long, jusqu'au moment où les $\frac{2}{3}$ de l'oxyde cuivreux sont précipités. A ce moment, la réduction n'est plus proportionnelle à la durée.

On voit par cette seconde observation, que c'est à la quantité de sucre bien plus qu'à la quantité de sel de cuivre que semble appartenir la plus grande « influence de masse. » H. G.

Sur la formation et la décomposition de la formanilide et d'autres formamides aromatiques; par M. G. TOBIAS (1).

Dans ce long mémoire, auquel nous renvoyons pour tout ce qui a trait au détail des expériences, l'auteur démontre que la formanilide et les formamides aromatiques ont plus de tendance à se former que les dérivés acétylés correspondants. Pour l'acétanilide, par exemple, M. Menchoutkine a démontré que la *limite* de la réaction entre molécules égales d'acide acétique et d'aniline est de 79,68 %; celle-ci est au contraire de 98 %, lorsqu'on fait agir, dans les mêmes proportions, l'acide formique à 90 % sur l'aniline.

L'auteur a également réussi à obtenir les formamides correspondantes en chauffant les amines suivantes avec un acide formique à 16,8 %, c'est-à-dire relativement étendu :

Orthotoluidine, paratoluidine, α -naphtylamine, β -naphtylamine, métaphénylène-diamine.

La diformylmétaphénylènediamine n'a pas encore été décrite; elle cristallise dans l'alcool en petits cristaux fusibles à 155°, assez peu solubles dans l'eau et dans l'alcool froids.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2443.

En faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux sec dans la formanilide, chauffée au bain-marie, on obtient la méthényldiphényldiamine $\text{HC} \begin{smallmatrix} \diagup \text{Az} \text{C}^6 \text{H}^5 \\ \diagdown \text{Az} \text{HC}^6 \text{H}^5 \end{smallmatrix}$. La réaction n'a pourtant pas lieu sans décomposition partielle. L'auteur confirme les indications de M. Wallach, qui prépare ces amidines en chauffant la formanilide, l'acétanilide avec le chlorhydrate d'aniline.

Les sels sodiques des formamides se forment lorsqu'on traite ces corps en solution alcoolique par la quantité théorique d'hydrate de sodium; plusieurs sont peu solubles dans l'alcool et peuvent être cristallisés. Le formanilide-sodium, le formorthotoluide-sodium, le formoparatoluide-sodium cristallisent avec une molécule d'eau, et se décomposent lorsqu'on les chauffe ou lorsqu'on les dessèche sur l'acide.

Cette teneur en eau du formanilide-sodium est malheureusement un obstacle à la préparation de ce corps, à la place de l'acétanilide-sodium, on emploie la monométhylaniline par la méthode de H. G.

Sur un nouvel hydrocarbone

DUISE (1).

En faisant agir le chlorure d'aluminium (3 gr.) sur le mésitylène en excès (120 gr.) et en chauffant le mélange à 100° du chlorure d'aluminium (3 gr.), il se forme un produit épais et noirâtre que l'on projette peu à peu dans l'eau. Il monte à la surface un liquide jaune qui, distillé, donne d'abord du mésitylène, et entre 25°-305°, du benzyle-mésitylène.

Ce composé bout entre 300 et 303° et fond à 31°. C'est une masse cristalline blanche, soluble dans les hydrocarbures, l'alcool, l'éther, l'acide acétique, l'acétone.

P. A.

Contribution à l'étude du dinitrotoluène liquide et de la nitrotoluidine qu'il en dérive; par M. A. BERNTHSEN (2).

L'auteur a repris le travail de Cunerth (*Ann. Chem. Pharm.* t. 172, p. 223), qui, par la réduction partielle du dinitrotoluène liquide au moyen du sulfure d'ammonium, a obtenu deux nitrotoluidines, séparables par leur transformation en combinaisons benzoylées inégalement solubles dans l'alcool. Suivant Cunerth, l'une de ces nitrotoluidines, déjà connue, fond à 77°,5, l'autre à 94°,5 et leurs combinaisons benzoylées respectivement à 168° et à

(1) *Comptes rendus*, t. 95, p. 1163; 1882.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 3016.

145-146°. L'auteur leur assigne les formules de constitution $C^6H^3.CH^3_{(1)}.AzO^2_{(2)}.AzH^2_{(4)}$, et $C^6H^3.CH^3_{(1)}.AzO^2_{(2)}.AzH^2_{(6)}$. Il met en doute l'exactitude des données de Cunerth, dont il a repris les expériences en opérant sur des produits plus purs.

Le meilleur procédé de séparation des deux bases, consiste à dissoudre leur mélange dans l'acide chlorhydrique dilué. La solution laisse d'abord déposer le chlorhydrate d'une base fusible à 91°,5, dont la combinaison benzoylée fond à 167-167°,5 et cristallise dans l'alcool en beaux prismes. La combinaison benzoylée de la nitrotoluidine fusible à 77°,5, purifiée par un grand nombre de cristallisations, fond à 171-172°, et non à 168°; ses cristaux sont plus compactes que ceux de son isomère.

La solution chlorhydrique, après avoir laissé déposer le chlorhydrate de la base fusible à 91°,5, fournit dans les cristallisations suivantes un mélange des deux isomères. On peut en opérer la séparation en ajoutant du chlorure de benzoyle à une solution étherée du mélange des bases. La combinaison benzoylée de la nitrotoluidine 1.2.4. se formant la première, la nitrotoluidine fusible à 91°,5 se dépose en grande partie à l'état de chlorhydrate, qu'on sépare à chaud par l'acide chlorhydrique dilué; le mélange des combinaisons benzoylées qui reste est traité par l'alcool chaud, qui dissout plus facilement la combinaison fusible à 167-167°,5. Les points de fusion étant très rapprochés, un examen microscopique permet de reconnaître la pureté des produits obtenus: la combinaison la plus soluble se présente à l'état de longues aiguilles, son isomère en prismes plus larges et beaucoup plus courts.

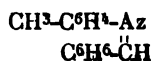
Le meilleur procédé pour séparer les bases de leurs combinaisons benzoylées consiste à les saponifier par la potasse alcoolique, en évitant un excès de potasse ou d'alcool.

L'auteur se propose d'étudier les dérivés et la constitution de la nouvelle dinitrotoluidine fusible à 91°,5. Il l'a déjà transformée en un nitrocresol, fusible à 142°.

A. FR.

Sur la benzylène-orthotoluidine et la méthylphénanthridine
par M. A. ÉTARD (1).

En mélangeant à molécules égales l'orthotoluidine et l'aldéhyde benzoïque, on obtient de l'eau et de la benzylène-orthotoluidine

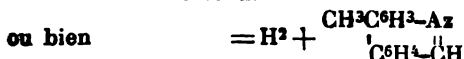
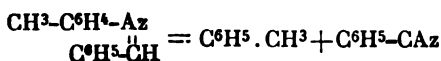


qui bout à 314°.

(1) *Comptes rendus*, 1882, t. 95, p. 730.

Le corps reprend facilement de l'eau pour reproduire un mélange des deux corps générateurs.

Si on le fait tomber goutte à goutte dans un tube de fer chauffé au rouge, il se fait deux dédoublements principaux :



Ce dernier corps est la méthylphénanthridine.

Il bout à 360° et fond à 170°. Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther, il donne un chloroplatinate cristallisé.

P. A.

Sur les combinaisons nitrosométhylbenzéniques;
par M. S. GABRIEL (1).

Lorsqu'on abandonne un mélange d'aldéhyde orthonitrobenzoïque et d'hydroxylamine en solution alcoolique, ces deux corps se combinent à froid, et l'addition d'eau au mélange, au bout de 24 heures, en précipite des aiguilles blanches fusibles à 95°, qui sont formées de *nitrosométhylorthonitrobenzine*, identique avec le corps que l'on peut préparer au moyen de l'acide phénylacétique (voy. t. 37 p. 269). Ce procédé de préparation jette sur la constitution de ce corps un jour nouveau et permet de le considérer comme l'*orthonitrobenzylaldoxime*.

En substituant dans la préparation précédente l'aldéhyde métanitrobenzoïque au composé ortho, on obtient le *métanitrobenzylaldoxime*, identique avec la *nitrosométhylmétanitrobenzine* (voy. t. 36, p. 321).

Lorsqu'on traite la nitrosométhylmétanitrobenzine par l'iodure de méthyle en présence de potasse, en opérant d'ailleurs comme avec le composé ortho (voy. t. 37, p. 269), on obtient la nitrosométhylmétanitrobenzine méthylée en aiguilles incolores fusibles à 63-63°,5. Chauffé à 160-170° avec de l'acide chlorhydrique, ce corps est dédoublé en chlorure de méthyle, ammoniaque et acide métanitrobenzoïque.

La métanitroacétophénone se combine lentement à froid avec l'hydroxylamine et fournit de fines aiguilles blanches fusibles à 131-132°, qui ne sont autres que le *métanitrophénylméthylacé-*

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 3057.

toxime $C^8H^8Az^2O^3$, corps isomère avec la nitrosométhylmétanitrobenzine.

Traité par l'iodure de méthyle en présence de potasse, le métanitrophénylacétoxime fournit un dérivé méthylé $C^9H^{10}Az^2O^3$, qui cristallise en aiguilles fusibles à 63-64°.

AD. F.

Sur les aldéhydes nitrométoxybenzoïques isomériques;
par MM. F. TIEMANN et R. LUDWIG (1).

D'après une patente de la maison Meister Lucius et Bruening, on obtient trois dérivés nitrés isomériques lorsqu'on introduit une partie d'aldéhyde métoxybenzoïque dans 5 parties d'acide azotique refroidi, de 1,4 de densité, ou bien qu'on le fait bouillir avec 10 parties d'acide de 1,1 de densité. Les auteurs sont arrivés à la même conclusion en étudiant les dérivés de l'aldéhyde métoxybenzoïque (t. 30, p. 333).

En reprenant le produit nitré brut par l'eau bouillante, on sépare d'abord, au-dessus de 50° des lamelles jaunes, fusibles à 128°, d'aldéhyde α -nitrométoxybenzoïque. Le produit déposé au-dessous de 50° se sépare par le chloroforme ou la benzine en aiguilles fusibles à 166°, peu solubles, constituant la modification β , et en modification γ , soluble et cristallisable en prismes qui fondent à 138°. La méthylation de ces produits fournit les aldéhydes nitrométhylmétoxybenzoïque α , β et γ . Les auteurs ont déjà établi que dans la modification γ du dérivé nitrométhylé, qui fond à 98°, le groupe AzO^3 occupe la position *para* ($COH = 1$) ; néanmoins la production très facile d'une matière bleue sous l'influence de l'acétone tend à faire penser que ce groupe occupe la position *ortho*. Il était donc possible que cette modification constituât un mélange. En effet, les auteurs ont pu dédoubler la γ -nitrométoxybenzoïque fusible à 138°, et qui donne naissance au dérivé nitrométhylé γ , fusible à 98°, en dérivé α , fusible à 128°, et en dérivé β , fusible à 166° ; ils y sont arrivés par une série de cristallisations dans la benzine, dans un mélange de benzine et de ligroïne et dans l'eau. Il s'en suit que le dérivé nitrométhylé γ est aussi un mélange, quoique les auteurs ne soient pas arrivés à le dédoubler. Le dérivé β , qui fond à 82-83° ; il donne très facilement une matière bleue, sans doute un indigo métoxylé, sous l'influence de l'acétone et de la soude ; il est très probable que c'est le dérivé orthonitré. Quant au dérivé nitré α , il ne donne pas la réaction de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 3052.

indigo; c'est donc le dérivé *méta* ou *para*; dans le dernier cas, il devrait donner de la vanilline en passant par le dérivé diazoïque. La quantité de vanilline produite est trop faible pour permettre une conclusion motivée.

Relativement à leur précédente communication, les auteurs ajoutent quelques faits complémentaires. Les aldéhydes nitrométhylbenzoïques α et β sont peu solubles dans la ligroïne qui précipite la modification α de la solution benzinique en lamelles brillantes. L'une et l'autre sont volatiles avec la vapeur d'eau, surtout l'aldéhyde β . La méthylation de cette dernière a lieu beaucoup plus facilement que celle de l'aldéhyde α .

ED. W.

ED. W.

Sur les conditions d
par MM. A. ROSEN

es rosanilines;
 (BER (1).

Au point de vue de leur action on peut ranger les alcaloïdes

engendrer des rosanilines,
ces classes :

La paratoluidine, l' α -m
seules ou deux à deux avec
de matière colorante rouge,
lindes de la seconde classe.
renferment tous les groupes

et la mésidine, chauffées
ique, ne peuvent donner
en donnent avec les alca-
marquer que ces alcaloïdes
as la position para, qui fournit

le carbone nécessaire, d'après M. et O. Fischer, pour engendrer le groupement du triphénylméthane.

2° L'aniline, l'orthotoluidine et la γ -métaxyldine sont dans le même cas : elles ont besoin d'être mélangées avec les alcaloïdes de l'autre groupe pour donner une rosaniline.

L'orthotoluidine, quelque purification qu'on lui ait fait subir, donne toujours des traces de matière colorante rouge.

3° La troisième classe comprend les amines qui ne produisent de fuchsine dans aucun cas. Telles sont la métatoluidine et la xylydine symétrique.

Ces travaux confirment les conclusions de MM. E. et O. Fischer, d'après lesquelles les six rosaulines connues ont besoin, pour leur fabrication, d'un alcaloïde de la classe des paradérivés.

P. A.

Point de solidification de divers mélanges de naphthaline et d'acide stéarique; par M. H. COURTONNE (2).

Il résulte d'une table des points de fusion trouvés pour des mélanges variables d'acide stéarique et de naphthaline, que le

(4) *Comptes rendus*, t. **95**, p. 238, 1882.

(2) *Comptes rendus*, 1882, t. 95, p. 922.

point de fusion est minimum (47°) pour 100 d'acide stéarique et 40 de naphthaline, la naphthaline fondant à 79°, et l'acide stéarique à 58°.

Les points de fusion pour les différentes proportions des deux corps sont ceux que l'on obtiendrait par le calcul, en admettant l'existence d'une combinaison en proportions équimoléculaires.

P. A.

Action du chloroforme sur le β -naphthol et éthers du glycol $C^{22}H^{14}O^2$, par M. G. ROUSSEAU (1).

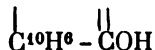
Traité par le chloroforme en présence d'une solution alcaline étendue, le β -naphthol donne un magma jaunâtre, qu'on dissout dans l'alcool bouillant. L'alcool laisse, par évaporation, un résidu que l'essence de pétrole dédouble en une résine insoluble dans les alcalis et en cristaux fondant à 198°, qui sont $C^{22}H^{12}O$, éther du glycol $C^{22}H^{14}O^2$. Le rendement est de 2 %.

Si la solution alcaline n'est pas en excès, il se forme également l'alcool $C^{22}H^{14}O$.

Dans tous les cas, il se dégage de l'oxyde de carbone.

En solution dans l'alcali, se trouve une résine brune et l'aldéhyde $C^{10}H^8(OH)CHO$. L'essence de pétrole dissout seulement l'aldéhyde. La résine contient 47 % d'oxygène. C'est sans doute un produit d'oxydation de l'aldéhyde.

Comme les réactifs ne sont pas oxydants, il faut supposer qu'il y a cette oxydation correspond une hydrogénation parallèle, et on s'explique ainsi la formation d'un glycol, mais non point, suivant l'auteur, par hydrogénation du côté aldéhydique, mais par transformation intramoléculaire du groupe $-CHO$ des aldéhydes en $=COH$ des alcools tertiaires et réduction des hydroxytes phénoliques. (Holdman et Graebe.) On peut donc admettre que deux molécules d'aldéhyde $C^{10}H^8(OH)CHO$ perdent leurs hydroxytes à l'état d'eau, et que les deux molécules se soudent pour donner le glycol tertiaire $C^{10}H^8-COH$



Ce corps fournit une bromhydrine $C^{22}H^{12} < \begin{smallmatrix} OH \\ Br \end{smallmatrix} + HBr + 2H_2O$,

en aiguilles d'un vert métallique, qui est transformée par l'acide acétique cristallisable en $C^{22}H^{12} < \begin{smallmatrix} OH \\ Br \end{smallmatrix} + C^{22}H^{14}O^2$.

(1) *Comptes rendus*, t. 95, p. 39 et 232, 1882.

La chlorhydrine s'obtient en chauffant le glycol et l'acide à 160° pendant quelques heures. Elle est en cristaux rouges,

$C^2H^{12} < \begin{smallmatrix} OH \\ Cl \end{smallmatrix} + HCl + 3H^2O$, et par l'acide acétique devient

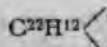
$C^2H^{12} < \begin{smallmatrix} OH \\ Cl \end{smallmatrix} + C^2H^3O^2$. Par l'acide iodhydrique on a le composé

saturé $C^2H^{12}I^2 < \begin{smallmatrix} OH \\ I \end{smallmatrix}$.

Le brome donne un composé analogue en présence de sulfure de carbone. MM. Carl Hell et Fr. Urech ont montré que cette réaction caractérisait les alcools tertiaires.

Avec l'acide sulfurique, l'acide qui cristallise en lame

à éther monosulfu-



L'acide nitrique donne un composé en cristaux rouges fusibles à 190° qui cristallise en aiguilles.

nitrique et des aiguilles blanches.

L'anhydride acétique donne un composé en cristaux rouges.

anhydride.

Traités par l'alcool bouillant, les chlorures iodés et acétiques, se dissolvent dans l'alcool rouge-foncé, puis par l'ébullition déposent l'éther proprement dit.

sauf les dérivés acétiques, avec une coloration rouge-foncé et laisse déposer l'éther proprement dit.

Sous l'influence de l'alcool potasse, les éthers simples du glycol donnent le corps $C^2H^{12} < \begin{smallmatrix} OH \\ OC^2H^5 \end{smallmatrix}$ qui fond à 144°. P. A.

Action de la chlorhydrine éthylénique sur les bases pyridiques et sur la quinoléine; par M. Ad. WURTZ (1).

Les bases pyridiques, étant des amines tertiaires, devaient donner par la chlorhydrine du glycol des bases quaternaires oxygénées. C'est ce que confirme l'expérience.

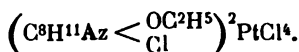
Le premier échantillon de collidine employé provenait de la distillation de l'aldol-ammoniacal, et était identique avec l'aldéhyde de MM. Baeyer et Ador (179°-182°). L'autre provenait des bases pyridiques formées par la distillation de la cinchonine avec la potasse. C'est l' α -collidine bouillant à 179°-183°.

Action de la chlorhydrine éthylénique sur l'aldéhyde. — On mélange les deux corps dans le rapport des poids moléculaires. On ajoute un poids d'eau égal à celui de l'aldéhyde. On chauffe

(1) *Comptes rendus*, t. 95, p. 263, 1882.

plusieurs jours à 100° en tube scellé, jusqu'à ce que toute matière oléagineuse ait disparu. On enlève par l'éther les corps réagissants en excès, et on ajoute au chlorhydrate, concentré par l'évaporation, du chlorure de platine et de l'alcool.

On obtient ainsi des cristaux rouge-orangé, d'apparence rhomboïdale, de chloroplatinate d'oxéthylaldéhyde



Le sel perd de l'acide chlorhydrique à 100°. Il est assez soluble dans l'eau chaude, donne par H^2S un chlorure dont la solution incolore, est incristallisable. Décomposé par l'oxyde d'argent humide, il fournit une base soluble, caustique, qui attire l'acide carbonique de l'air.

Action de la chlorhydrine éthylénique sur l' α -collidine. — Opère comme précédemment, sauf qu'il suffit de quelques heures de chauffe.

Le chloroplatinate est jaune-orangé cristallin, beaucoup moins soluble et moins stable que le précédent. La solution aqueuse chauffée, se colore en rouge-brun. L'ébullition la décompose. La solution, fortement colorée par l'ébullition, décomposée par l'hydrogène sulfuré, a montré, après évaporation au bain-marie et filtration, une teinte brune, et a déposé, au bout de quelques jours, des cristaux rouge-brunâtre. On peut les purifier par cristallisation dans l'alcool, dans lequel ils sont fort peu solubles. Par refroidissement, on obtient un sel cristallin, en écailles brillantes, d'une teinte brune, dont la formation peut être représentée ainsi :



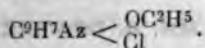
Le chlorure d'oxéthyl- α -collidine donne avec le chlorure d'or des gouttes jaune-forcé qui se prennent en cristaux



Action de la chlorhydrine éthylénique sur la quinoléine. — La quinoléine employée provenait de la distillation de la cinchonine avec la potasse, et bouillait à 238°-240°.

On a chauffé 16 grammes de quinoléine, 10 grammes de chlorhydrine, et un égal poids d'eau. Au bout de 3 jours, après avoir agité avec de l'éther, on a concentré. Il s'est formé une masse de cristaux bruns qui, comprimés, dissous dans l'alcool absolu, ont été décolorés par le noir animal. En superposant une

couche d'éther anhydre à la solution alcoolique, il s'est formé des prismes incolores. Ce sel est un chlorure d'oxéthylquinoléine,



Il est d'une saveur amère, déliquescent, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

La solution aqueuse ne précipite pas par l'ammoniaque, et donne avec la potasse un précipité épais et coloré. Bouilli avec de l'oxyde d'argent, il donne du chlorure d'argent et de l'argent réduit. La liqueur présente une forte réaction alcaline et se colore bientôt en rouge cramoisi.

Le sublimé corrosif donne un précipité cristallin



Le chlorure d'or donne un précipité jaune pur, soluble dans l'eau.

En chauffant sans eau la quinoléine, on obtient une masse cristalline, qui, traitée de la même manière que le chlorure précédent, mais pl

urate $\text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{AzOCl}, \text{AuCl}^3$ d'un aspect cristallin.

La quinoléine éthylénique et la quinoléine aux d'un rouge-violet foncé, paraissent identiques avec les autres à purifier. P. A.

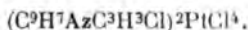
Recherches sur la quinoléine par M.

line et la lutidine ;
TET (1).

La mono- et l'épichlorhydrine, l'éther monochloracétique ne donnent point de dérivés cristallisables.

La dichlorhydrine chauffée avec la quinoléine et un peu d'eau donne une solution incristallisable.

Par le PtCl^4 on obtient deux sels, le chloroplatinate de quinoléine soluble dans l'eau bouillante, et le corps

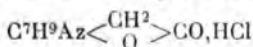


Le sel d'or est $\text{C}^9\text{H}^7\text{Az}, \text{C}^3\text{H}^3\text{ClAuCl}^3$.

En décomposant le sel de platine par H^3S , on a une poudre jaune, amorphe, $\text{C}^9\text{H}^7\text{AzC}^3\text{H}^3\text{Cl}$.

L'iodure d'allyle réagit à froid sur la quinoléine pour donner $\text{C}^9\text{H}^7\text{Az}, \text{C}^3\text{H}^5\text{I}$, qui fond à $177^\circ, 5$.

L'acide monochloracétique réagit sur la β -lutidine à 100° . Les cristaux déliquescents obtenus ont pour formule



(1) *Comptes rendus*, t. 95, p. 300, 1882.

et fondent à 162,°5. Ce corps donne des sels cristallisés avec PbCl_2 et AuCl_3 .

P. A.

Sur la quinaldine; par MM. O. DÖBNER et W. von MILLER (1).

Les auteurs donnent le nom de *quinaldine* à la base $\text{C}^{10}\text{H}^9\text{Az}$ homologue de la quinoléine, qu'ils ont obtenue en partant du glycol et de l'aniline (t. 37, p. 332). C'est une base monacide donnant des sels cristallisables. Le chlorhydrate, l'azotate, le sulfate et l'acétate sont solubles dans l'eau. Le *picrate*, peu soluble, $\text{C}^{10}\text{H}^9\text{Az} \cdot \text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)^3\text{O}$, cristallise dans l'alcool bouillant en cristaux jaune clair. Le *bichromate* $(\text{C}^{10}\text{H}^9\text{Az})^2 \cdot \text{Cr}^2\text{O}^7\text{H}^2$ cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles orangées.

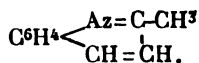
L'acide azotique fumant transforme à froid la quinaldine en deux dérivés mononitrés. A chaud, il l'oxyde.

Le produit, étendu d'eau après une longue ébullition (14 heures), abandonne par la concentration une masse jaune, résineuse et cassante. Le résidu sec de la solution chlorhydrique de ce produit cristallise dans l'eau bouillante en cristaux incolores, peu solubles dans l'eau froide, fusibles à 219-220°. C'est un acide qui a pour composition $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{Az}^2\text{O}^4$. Le sel d'argent $\text{C}^{10}\text{H}^5\text{Az}^2\text{O}^4\text{Ag}$ est une poudre cristalline insoluble dans l'eau.

Les auteurs envisagent cet acide comme un acide nitroquinoléine-carbonique $\text{C}^9\text{H}^5(\text{AzO}^2)\text{Az} \cdot \text{COOH}$, ce qui conduit à admettre que la quinaldine est une *méthylquinoléine*.

L'oxydation par le permanganate transforme la quinaldine en un acide fusible à 184°, soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, la benzine et l'éther, et renfermant $\text{C}^9\text{H}^5\text{AzO}^3$; cet acide est identique avec l'acide acétylanthrannique $\text{C}^6\text{H}^4 < \begin{matrix} \text{AzH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^3 \\ \text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$. Il se forme en même temps de l'acide oxalique et de l'acide anthranilique.

Les considérations tirées de ces produits d'oxydation conduisent les auteurs à assigner à la quinaldine la formule de structure



ED. W.

Sur l'hydroconchinine et la conchinine; par M. O. HESSE (2).

L'hydroconchinine ou hydroquinidine (t. 38, p. 578) de l'auteur est identique avec l'hydroquinidine de Forst et Boehringer

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 15, p. 3075.

(2) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 15, p. 3008.

couche d'éther anhydre à la solution alcoolique, il s'est formé des prismes incolores. Ce sel est un chlorure d'oxéthylquinoléine,



Il est d'une saveur amère, déliquescent, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

La solution aqueuse ne précipite pas par l'ammoniaque, et donne avec la potasse un précipité épais et coloré. Bouilli avec de l'oxyde d'argent, il donne du chlorure d'argent et de l'argent réduit. La liqueur présente une forte réaction alcaline et se colore bientôt en rouge cramoisi.

Le sublimé corrosif donne un composé cristallin



Le chlorure d'or donne un chloraurate $\text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{AzOCl} \cdot \text{AuCl}^3$ d'un jaune pur, soluble dans l'eau bouillante.

En chauffant sans eau la chlorhydrine éthylénique et la quinoléine, on obtient une masse de cristaux d'un rouge-violet foncé, qui, traités de la même manière, paraissent identiques avec le chlorure précédent, mais plus difficiles à purifier. P. A.

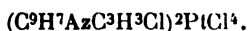
Recherches sur la quinoléine et la lutidine ;

par M. Aimé PICTET (1).

La mono- et l'épichlorhydrine, l'éther monochloracétique ne donnent point de dérivés cristallisables.

La dichlorhydrine chauffée avec la quinoléine et un peu d'eau donne une solution incristallisable.

Par le PtCl^4 on obtient deux sels, le chloroplatinate de quinoléine soluble dans l'eau bouillante, et le corps

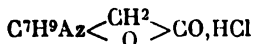


Le sel d'or est $\text{C}^9\text{H}^7\text{Az} \cdot \text{C}^3\text{H}^3\text{Cl} \cdot \text{AuCl}^3$.

En décomposant le sel de platine par H^2S , on a une poudre jaune, amorphe, $\text{C}^9\text{H}^7\text{AzC}^3\text{H}^3\text{Cl}$.

L'iode d'allyle réagit à froid sur la quinoléine pour donner $\text{C}^9\text{H}^7\text{Az} \cdot \text{C}^3\text{H}^5\text{I}$, qui fond à $177^\circ,5$.

L'acide monochloracétique réagit sur la β -lutidine à 100° . Les cristaux déliquescents obtenus ont pour formule



(1) *Comptes rendus*, t. 95, p. 300, 1882.

Sur les produits de la distillation de la colophane;

par M. Ad. RENARD (1).

I. — Entre l'heptène (103°) et les térébenthènes (156-170°), il ne passe que fort peu d'hydrocarbures.

En opérant sur de grandes quantités, on obtient l'octène C^8H^{14} bouillant à 129-132°, qu'on purifie par un lavage à la soude et par rectification sur le sodium dans un courant d'acide carbonique. D'une densité de 0,8158, il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, absorbe l'oxygène, n'est point absorbé par $Cu^{2+}Cl^{2-}$ ammoniacal. En le faisant tomber goutte à goutte sur du brome en excès, on obtient un produit qui, lavé à la soude et à l'éther, donne un dérivé cristallisé $C^8H^{14}Br^3$, fusible à 246°. Par évaporation, l'éther laisse une huile orangée de même composition.

En mélangeant lentement deux solutions éthérées de brome et d'octène, on obtient $C^8H^{14}Br^2$, liquide très instable.

L'acide nitrique de 1,15 de densité dégage à 80° de l'acide carbonique et fournit des matières résineuses solubles dans un acide plus concentré. La liqueur laisse déposer, par évaporation, des acides oxalique et succinique.

L'acide sulfurique polymérise l'octène.

L'acide chlorhydrique ne donne pas de réaction nette.

II. — En soumettant à l'action de l'acide sulfurique à volume égal, les produits distillant de 90° à 160°, on obtient une huile légère qui, lavée à la soude, donne trois produits, bouillant l'un à 96°, l'autre à 120°, le troisième vers 150°, et appartenant à la série C H. On doit distiller de temps à autre les portions surnaageant l'acide pour éliminer les produits polymérisés.

La portion qui bout à 96° est constituée par un mélange de C^7H^{14} et de toluène, que l'on sépare en les traitant à froid par 1/5 environ d'acide sulfurique fumant. On ajoute du carbonate de baryum; il se forme du toluényl-sulfite de baryum. L'hydrocarbure inattaqué, lavé à la soude et rectifié sur du sodium, offre la composition C^7H^{14} , bout à 95-98° et possède une densité de 0,742. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Au soleil, le brome en dégage de l'acide bromhydrique.

L'acide azotique fumant réagit vivement; l'acide chlorhydrique est sans action.

La seconde portion, bouillant à 120°, traitée de même, donne du

(1) *Comptes rendus*, t. 95, p. 141, 245 et 1287, 1882.

xylénysulfite de baryum et un carbure C^8H^{16} , de 0,764 de densité bouillant à 120° - 123° .

La troisième portion est constituée par du xylène, du cumène et un hydrocarbure C^9H^{18} , = densité (0,787), bouillant à 147° - 150° .

III. — Les portions plus légères encore, distillant avant 100° , lavées à la soude, débarrassées par le bisulfite de diverses aldéhydes que l'auteur se propose d'étudier, se scindent par distillations fractionnées en deux carbures, bouillant l'un de 67 - 70° , l'autre de 38° à 40° .

Le premier, l'hexylène C^6H^{12} , traité en tube scellé à 165° par l'acide iodhydrique, donne de l'iodure d'hexyle bouillant à 155° - 170° ; qui, par l'acétate d'argent, fournit divers hydrocarbures, ce qui prouve que le composé primitif est un mélange d'isomères.

Le brome fournit $C^6H^{12}Br$ décomposable par la chaleur.

L'acide sulfurique polymérisé par le xylène; le produit fournit à la distillation un peu d'hydrocarbure et de l'hexyle.

La portion bouillant de 35° à 40° est de l'amylène.

P. A.

Sur l'acide méconique et
par M.

ans de ses dérivés;

Méconate monoéthylique $C^5H^7(OH)(CO^2H)(CO^2C^2H^5)$. — L'acide méconique, séché à 120° , est chauffé au bain-marie avec le double de son poids d'alcool absolu dans un courant de gaz chlorhydrique sec : il se dépose bientôt un précipité cristallin, qu'on purifie par lavage à l'alcool froid et cristallisation dans l'alcool absolu. Le corps ainsi obtenu se présente en grandes aiguilles incolores, fusibles à 179° , ayant la composition du méconate monoéthylique.

Les eaux-mères renferment du coménate d'éthyle $C^8H^8O^5$, fusible à $126,5$ - 127° . Traité par le nitrate d'argent, le méconate monoéthylique donne un précipité cristallin ayant pour formule $C^9H^{10}O^7Ag + H^2O$.

Méconate diéthylique $C^5HO^2(OH)(CO^2C^2H^5)^2 + \frac{1}{2}H^2O$. — On chauffe de l'acide méconique sec au bain-marie avec le double de son poids d'alcool absolu dans un courant de gaz chlorhydrique, jusqu'à ce que le méconate monoéthylique qui se dépose d'abord se soit redissous; on verse alors le produit dans une petite

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. 26, p. 449.

quantité d'eau froide; il se dépose des lamelles blanches fusibles à $111^{\circ},5$, qui constituent le méconate diéthylique. Les eaux-mères renferment du méconate monoéthylique et du coménate d'éthyle.

Méconate triéthylique $C^5H_{10}O_2(OC^2H_5)(CO^2C^2H_5)^2$. — L'éther diéthylique dissous dans l'eau bouillante est additionné de la quantité théorique de nitrate d'argent en solution aqueuse; puis on neutralise *exactement* par l'ammoniaque: il se fait un précipité volumineux jaune amorphe. Ce sel argentique est alors chauffé pendant quatre heures au réfrigérant ascendant avec un excès d'iodure d'éthyle. On chasse par évaporation l'iodure d'éthyle en excès et on reprend le résidu par l'alcool absolu, qui laisse déposer le méconate triéthylique en longs prismes incolores, fusibles à 64° , très solubles dans l'alcool, l'éther; le chloroforme, insolubles dans l'eau.

Acide éthylméconique $C^5H_8O_2(OC^2H_5)(CO^2H)^2 + H^2O$. — On chauffe pendant deux jours le méconate triéthylique avec de l'eau au réfrigérant ascendant, puis on évapore. On obtient ainsi des prismes blancs, fusibles avec décomposition vers 200° , très solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther. Le sel de plomb $C^5H_8O_2(OC^2H_5)(CO^2)^2Pb + 1\frac{1}{2}H^2O$ est un précipité blanc d'aiguilles soyeuses, qui perdent leur eau à 100° .

Acide éthylcoménique $C^5H_8O^2(OC^2H_5)(CO^2H)$. — L'acide éthylméconique est chauffé à feu nu et par petites portions jusqu'à son point de fusion: il se dégage de l'acide carbonique; on reprend la masse par l'eau chaude, et on obtient par refroidissement des aiguilles blanches, fusibles à $239-240^{\circ}$, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool. Chauffé en tube scellé à $120-130^{\circ}$ avec de l'acide chlorhydrique concentré, ce corps se transforme en acide coménique. Le sel d'argent $C^5H_8O^2(OC^2H_5)(CO^2Ag) + 2\frac{1}{2}H^2O$ se présente en aiguilles blanches.

Acide monoméconamique $C^5H_8O_2(OH)(CO^2H)(COAzH^2) + H^2O$. — Le méconate monoéthylique dissous dans une petite quantité d'eau chaude est traité par l'ammoniaque *en excès*: il se dépose des aiguilles jaunes qui constituent un sel basique ayant pour formule $C^5H_8O_2(OAzH^4)(CO^2AzH^4)(COAzH^2)$. Dissous dans l'eau chaude et traité par l'acide chlorhydrique, ce sel se transforme en acide monoméconamique, qui cristallise en aiguilles blanches. La potasse le décompose à chaud en régénérant l'acide méconique.

Acide bromoxylbromocoménique $C^5HBrO^2(OBr)(CO^2H) + 3H^2O$.
 — Cet acide se forme par l'action simultanée du brome (2 mol.) et de l'eau sur l'acide méconique ou sur l'acide bromocoménique. Si l'on opère avec l'acide méconique, il se dégage du gaz carbonique. Ce corps est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, moins soluble dans le chloroforme, l'éther et la benzine. Il se décompose à 105° en perdant du brome, de l'eau, et de l'acide bromhydrique. Les réducteurs le transforment en acide bromocoménique. Il présente la réaction caractéristique suivante : l'acide étant dissous dans l'eau et additionné de chlorure de baryum, il ne se produit rien ; si l'on ajoute alors de l'ammoniaque, il se produit successivement un faible précipité blanc, puis une coloration rouge et enfin un volumineux précipité orangé.

Bromoxylbromocoménate d'éthyle



On le prépare au moyen du méconate monoéthylique, comme l'acide bromoxylbromoméconique au moyen de l'acide méconique. Il se présente en lamelles jaunes, fusibles à 140-141°, très solubles dans l'eau tiède, l'alcool, l'éther. Il est instable et se décompose spontanément en perdant de l'acide bromhydrique ; l'eau chaude ou l'acide sulfureux le transforment en bromocoménate d'éthyle, fusible à 140-141°.

Le bromocoménate d'éthyle $C^5H^7BrO^3$ peut également s'obtenir par l'action de l'iodure d'éthyle sur le bromocoménate d'argent.

L'acide bromocoménique, chauffé au bain-marie avec de l'alcool dans un courant de gaz chlorhydrique, se transforme en **oxycoménate d'éthyle**, aiguilles blanches fusibles à 204°.

AD. F.

Contribution à la chimie des nymphocacées ;

par M. W. GRUNING (1)

L'auteur a fait une étude aussi complète que possible du *nymphaea alba* et du *nuphar luteum* ; il a déterminé dans les diverses parties de ces plantes : les cendres, les graisses, les résines, les matières solubles dans l'éther, dans l'alcool, dans l'eau, l'amidon, les gommes, etc. Nous renvoyons au mémoire original pour cette partie du travail, qui ne présente qu'un intérêt relatif.

Les rhizomes de *nymphaea alba* et de *nuphar luteum* renfer-

(1) *Archiv der Pharmacie* (3) t. 20. p. 589 et 736.

ment un alcaloïde, la *nupharine*. On isole le corps par le procédé suivant : les rhizomes, grossièrement pulvérisés, sont épuisés par l'alcool à 95 %, la solution alcoolique évaporée, le résidu lavé à l'eau et repris par l'acide acétique dilué ; la solution acétique est précipitée par l'ammoniaque, le précipité lavé, desséché et épuisé par le chloroforme. Celui-ci abandonné par évaporation la nupharine, sous la forme d'une masse blanche, friable, amorphe paraissant avoir pour composition $C^{18}H^{24}Az^2O^2$. Ce corps se ramollit vers 40° et fond à 65° ; il est inactif sur la lumière polarisée ; il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'alcool amylique, l'acétone, les acides dilués, presque insoluble dans l'éther de pétrole. Il ne paraît pas former de sels cristallisés. La nupharine présente les réactions colorées suivantes : une solution sulfurique faible évaporée au bain-marie prend une coloration vert-noirâtre qui disparaît par l'addition d'eau avec formation d'un volumineux précipité jaune-brun ; une solution sulfurique abandonnée dans l'air sec prend à la longue une coloration verte intense, qui disparaît par l'addition d'eau, avec formation d'un précipité jaune ; abandonné à l'air, le précipité tombe en déliquescence et donne une solution verte.

Les semences de *nuphar luteum* et de *nymphæa alba* ne contiennent pas d'alcaloïdes, mais elles renferment un certain nombre de matières amorphes, qui semblent être des tannins. Ces matières se dédoublent par l'action des acides dilués chauds en donnant de l'acide ellagique, de l'acide gallique et des corps résineux. Nous nous bornons à reproduire ici les noms et les formules attribués par l'auteur à ces matières.

Tannins du *nuphar luteum* : acide nuphartannique $C^{56}H^{56}O^{37}$; nuphaphlobaphène $C^{56}H^{50}O^{35}$.

Tannins du *nymphæa alba* : acide nymphæatannique insoluble $C^{56}H^{56}O^{40}$; acide nymphæatannique $C^{56}H^{58}O^{38}$; tannonymphæine $C^{56}H^{52}O^{36}$; nymphæaphlobaphène $C^{56}H^{48}O^{36}$. AD. F.

Sur les principes immédiats des feuilles du *fraxinus excelsior* ;
par MM. W. GINTL et F. REINITZER (1)

Outre l'acide malique, la mannite, l'inosite, le quercitrin et le glucose, les feuilles de frêne renferment une matière gommeuse, une très faible quantité (0,0001 %) d'un liquide incolore bouillant à 175° et ayant pour composition $C^{10}H^{20}O^2$, un tannin de formule

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 3, p. 745.

$C^{26}H^{32}O^{14}$ et une matière brune, neutre aux réactifs, insoluble dans l'alcool et soluble dans l'eau, ayant pour composition $C^{26}H^{30}O^{15}$.

Le tannin du frêne est une masse amorphe, jaune, de saveur amère, soluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique, insoluble dans la benzine, le chloroforme et l'éther; il rougit le tournesol. Il est précipité de ses solutions par les acides chlorhydrique et sulfurique, ainsi que par le chlorure de sodium. Il n'est pas précipité par l'émétique; il donne avec l'acétate de plomb un précipité jaune d'or, soluble dans l'acide acétique; et avec le chlorure ferrique une coloration verte qui passe au rouge de sang par l'addition d'un alkali, d'un carbonate ou d'un autre sel alcalin. Il réduit immédiatement à chaud les solutions de sulfate de cuivre, et lentement à froid le chlorure mercurique. Les sels minéraux le transforment à 100° en matières brunes, de composition variable. Chauffé avec de la baryte ou du carbonate d'hydrogène, il fournit une solution jaune, qui donne avec le chlorure ferrique les réactions colorées de l'acide pyrogallique. L'anhydride acétique le transforme, au bain-marie, en une poudre blanche, insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool, qui se convertit avec le brome en une masse rouge de composition $C^{34}H^{40}O^{16}$. — L'anhydride benzoïque le convertit à 130° en une poudre blanche, insoluble dans l'éther et dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Sous l'action simultanée du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, le tannin de frêne se décompose en émettant des vapeurs dont l'odeur rappelle celle de la quinone. Soumis à la distillation sèche dans un courant de gaz carbonique, il se décompose vers $220-260^{\circ}$ en donnant un liquide jaune peu abondant.

Lorsqu'on maintient pendant quelque temps une solution du tannin de frêne à la température du bain-marie au contact de l'air ce corps se convertit en une masse brune, ayant l'aspect du cachou, et dont la composition est $C^{63}H^{72}O^{27}$. Cette matière est soluble dans l'alcool absolu et dans l'acide acétique concentré, insoluble dans l'eau, la benzine et l'éther. Elle se comporte avec le chlorure ferrique et les solutions alcalines de cuivre comme le tannin lui-même; elle donne avec l'anhydride benzoïque un dérivé amorphe, brun, soluble dans le chloroforme, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et dont la formule paraît être $C^{35}H^{32}O^{11}$.

AD. F.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Recherche et dosage du titane; par M. A. WELLER (1).

L'acidetitanique précipité est coloré en jaune-citron ou en jaune-rouge par le peroxyde d'hydrogène, suivant la concentration de ce dernier (Schoene). Cette coloration, due à la formation d'un oxyde supérieur du titane, est d'une grande sensibilité. Elle se produit aussi avec une solution sulfurique d'acide titanique. Avec $1^{mg} TiO_2$ dans 1^{cc} , on obtient une coloration orangée; celle-ci est d'un jaune clair avec $1/10$ de milligramme; elle est incertaine avec $1/50^e$. Les acides tantalique et niobique, la zircone, les terres de la célite et de la gadolinite, qui accompagnent souvent le titane, ne produisent rien de semblable. Mais les vanadates en solution acide produisent une coloration analogue, tout aussi sensible, mais qui disparaît par un excès de H_2O_2 . La réaction de l'acide molybdique est beaucoup moins sensible et se distingue des précédentes en ce que la solution alcaline se colore en rouge foncé par un grand excès de H_2O_2 ; cette coloration disparaît après quelque temps, en même temps qu'il se produit une vive effervescence.

L'auteur a fondé sur cette réaction de l'acide titanique un procédé d'analyse colorimétrique, mais qui exige l'absence des acides vanadique, molybdique et chromique, ainsi que de l'oxyde ferrique.

Il prépare des solutions normales d'acide titanique en dissolvant dans l'acide sulfurique le titanate de potassium pur; il ajoute à la solution sulfurique quelques centimètres cubes de H_2O_2 , puis l'étend d'eau de manière à avoir une série de solutions types renfermant de $0^{mg},0020$ à $0^{mg},00002$ d'acide titanique par centimètre cube. Il est bon de ne pas préparer les solutions colorées longtemps à l'avance; mais la solution sulfurique de TiO_2 se conserve bien. Une série d'expériences colorimétriques faites avec les solutions types a montré que les résultats sont parfaitement comparatifs, et des expériences de contrôle ont montré que la méthode est exacte.

Ainsi, on a traité $0^{mg},2211$ d'acide titanique par l'acide fluorhy-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2592.

drique et l'acide sulfurique ; la solution a été additionnée de H_2O^2 et étendue à 200^{cc} .

La solution type renfermait $0,00059\text{TiO}^2$. Il a fallu ajouter $36^{\text{cc}},7$ d'eau à 39^{cc} de la solution d'essai pour la ramener à la solution type, d'où l'on calcule pour les 200^{cc} une quantité de $0^{\text{gr}},2209$ d'acide titanique.

ED. W.

Séparation du gallium; par M. LECOQ de BOISBAUDRAN (1).

I. — Séparation d'avec le cobalt. — Le gallium est très difficile à séparer du cobalt par la potasse. Ce réactif ne peut convenir que si la proportion de cobalt est très faible, et encore dans ce cas la solution filtrée est légèrement teintée de bleu. Par exposition à l'air, il se dépose à la longue de l'oxyde brun.

Les carbonates de baryte et de chaux précipitent, même à chaud, après réduction sulfureuse, un peu de cobalt qui se sépare du reste facilement lors de l'ébullition ammoniacale, ou du traitement par l'hydrate de cuivre pour éliminer les sels de chaux ou de baryte.

On peut séparer Ga de Co en faisant bouillir la solution très acide et sursaturant d'ammoniaque pendant l'ébullition. On doit répéter le traitement.

L'hydrate cuivrique, le cuivre métallique et le protoxyde de cuivre donnent de bons résultats.

Séparation d'avec le nickel. — La séparation est encore plus difficile par la potasse. Si le mélange est riche en gallium, il est bon de commencer par précipiter à l'ébullition par un alcali. Les méthodes sont les mêmes que pour le cobalt.

Séparation d'avec le thallium. — L'iodure de potassium, le zinc métallique donnent de mauvais résultats. L'auteur recommande :

1° L'ébullition ammoniacale, après réduction sulfureuse, de la solution légèrement acide ;

2° et 3° Les carbonates de calcium et de baryum à froid qui précipitent le gallium seul ;

4° Le carbonate de calcium à chaud ;

5° et 6° L'hydrate de cuivre, après réduction sulfureuse, et le cuivre métallique mêlé de CuO . Ce sont là les meilleurs procédés ;

7° Le prussiate jaune en solution chlorhydrique très acide, à

(1) *Comptes rendus*, t. 95, p. 157, 410, 503, 703, 1192 et 1332, 1882.

70°, si la proportion de thallium est faible. Le dépôt de galline repris par la potasse est débarrassé de thallium par le sulfhydrate d'ammoniaque.

II. — *Séparation d'avec l'indium.* — La potasse bouillante précipite la majeure partie de l'indium. Pour séparer le reste, on sursature par l'acide chlorhydrique, puis à l'ébullition par l'ammoniaque. La galline et l'indine se précipitent. On transforme le gallium en alun ammoniacal qui cristallise en solution alcoolique.

Séparation d'avec le cadmium. — 1° Précipitations fractionnées par H^2S en solution chlorhydrique; 2° plusieurs traitements par la potasse bouillante suivis chacun d'une redissolution du CdO dans HCl ; on traite par l'hydrate cuivrique pour enlever le gallium.

L'ammoniaque à l'ébullition, le prussiate jaune en solution chlorhydrique concentrée, l'hydrate de cuivre, le cuivre additionné de CuO sont d'excellents procédés, surtout les deux derniers.

III. — *Séparation d'avec l'uranium (sels jaunes de peroxyde).* — 1° Traitements répétés par HCl et hydrate de cuivre à l'ébullition;

2° Par le cuivre et le protoxyde de cuivre;

3° On fait passer H^2S dans la solution chlorhydrique additionnée d'acétate d'ammoniaque et de $ZnCl^2$. Le sulfure de zinc entraîne le gallium.

4° Par la potasse caustique. Le traitement est combiné avec le premier.

Séparation d'avec le plomb. — 1° Ébullition de la solution chlorhydrique avec l'hydrate de cuivre;

2° Ébullition d'abord avec du cuivre, puis avec du protoxyde de cuivre;

3° Hydrogène sulfuré;

4° Prussiate jaune en solution chlorhydrique concentrée;

5° et 6° Précipitation par les acides sulfurique ou chlorhydrique en solution alcoolique. Les solutions sont ensuite traitées comme en 1°, 2° ou 3°.

IV. — *Séparation de l'étain au maximum.* — 1° Le meilleur procédé consiste à précipiter par H^2S ;

2° et 3° Action de l'acide chlorhydrique ou d'un sel de manganèse sur le mélange dissous dans un sulfure alcalin.

REMARQUES : A. Il est nécessaire d'enlever l'étain avant de doser le gallium par le prussiate.

B. L'étain et le gallium ne peuvent être séparés en attaquant leur alliage par l'acide azotique.

C. Le zinc sépare mal le gallium de l'étain.

D. SnO_2 précipité à l'ébullition par SO_4H^2 entraîne beaucoup de gallium.

Séparation d'avec l'antimoine au minimum. — Mêmes procédés et en outre, en solution acide, précipitation par le prussiate jaune.

V. — *Séparation d'avec le bismuth.* — 1° H_2S en solution chlorhydrique ;

2° Action du cuivre en solution constamment acide et à une douce chaleur ;

3° Prussiate jaune de potassium en solution chlorhydrique ;

Séparation d'avec le cuivre. — 1° Précipitation par H_2S en solution chlorhydrique ; c'est le meilleur procédé ;

2° Ébullition prolongée avec de la potasse ;

3° Électrolyse de la solution sulfurique exempte de chlore ;

4° Ébullition ammoniacale de la solution chlorhydrique.

Séparation d'avec le mercure. — Comme pour le bismuth.

VI. — *Séparation d'avec l'argent.* — 1° Acide chlorhydrique ;

2° Hydrogène sulfuré.

Séparation d'avec l'or. — 1° Hydrogène sulfuré ;

2° et 3° Réduction de la solution chlorhydrique par l'acide sulfureux ou le cuivre divisé.

Séparation d'avec le palladium. — 1° La meilleure méthode consiste à traiter la solution chlorhydrique par H_2S et à maintenir 2 heures à 70° ;

2° A 80°, le cuivre divisé précipite le palladium.

Séparation d'avec le platine. — Le seul procédé exact est la précipitation du platine par H_2S en solution nettement acide.

P. S.

Dosage volumétrique des carbonates dans les eaux ;

par M. Aug. HOUZEAU (1).

La méthode est fondée sur ce fait que l'acide oxalique précipite beaucoup plus rapidement le bicarbonate que le sulfate de calcium.

Eaux bicarbonatées. — Dans 100^{cc} d'eau colorée par 1^{cc} de solution alcoolique de cochenille, on verse goutte à goutte une

(1) *Comptes rendus*, 1882, t. 95, p. 1064.

solution d'acide oxalique titrée ($1^{\text{cc}} = 0^{\text{gr}},0286$ acide hydraté = $0^{\text{gr}},01\text{CO}_2$) jusqu'à l'apparition de la teinte jaune persistante.

L'oxalate de *chaux* recueilli sur un filtre est dosé à l'aide de permanganate titré ($1^{\text{cc}},6$ par litre).

La différence entre l'acide carbonique total trouvé par la liqueur oxalique et celui qui provient du dosage, par le permanganate, de l'oxalate précipité fait connaître l'acide carbonique afférent au carbonate magnésien. On peut même, en opérant avec précaution, connaître du premier coup les volumes d'acide oxalique qu'il faut pour précipiter la chaux et donner l'oxalate de magnésium.

Eaux bicarbonatées et sulfatées. — Quand il n'y a pas de bicarbonate magnésien, le titrage direct se fait de la même manière. Mais l'oxalate magnésien, réagissant sur le sulfate de chaux, il faut éliminer d'abord celui-ci, ce qu'on fait en ajoutant de l'alcool saturé de CO_2 .

P. A.

Sur le dosage des matières astringentes des vins;
par M. Aimé GIRARD (1).

Au lieu de prendre, comme Pelouze l'a recommandé dès 1833, la peau ordinaire pour absorber le tannin, l'auteur préconise l'emploi des boyaux de mouton dont sont faites les cordes harmoniques. Soigneusement lavés, grattés, soumis à l'action des alcalis, décolorés par le permanganate de potassium et l'acide sulfureux, les boyaux sont ensuite tordus et transformés en corde, puis blanchis encore à l'acide sulfureux. Il faut les prendre à cette époque de la fabrication, avant qu'on les ait polis en y incorporant de l'huile.

On opère sur 100^{cc} de vin. On dose l'eau sur 1 gramme de boyau détaché de l'ensemble. On pèse de 3 à 5 grammes de corde, suivant la richesse du vin en œnotannin. La quantité ainsi pesée est mise à tremper dans l'eau pendant 4 à 5 heures; les cordes se gonflent, on les détord facilement. On les plonge alors dans le vin. Au bout de vingt-quatre heures, il est décoloré.

On dessèche les cordes d'abord, à $35-40^{\circ}$ sur un plat, puis à 100° dans un flacon facile à fermer à l'émeri.

La comparaison entre les poids, d'une part, de la corde ramenée par le calcul à l'état sec, d'autre part, de cette même corde tannée, colorée et séchée, donne la proportion d'œnotannin et de matières colorantes.

P. A.

(1) *Comptes rendus*, t. 95, p. 185, 1882.

Sur la composition des vins de marc; par M. Aimé GIRARD (1).

Un des procédés les plus répandus pour combler le déficit des récoltes consiste à recouvrir d'eau sucrée le marc de la vendange et à abandonner ce mélange à la vinification.

Dans une pièce de son laboratoire, maintenue à 22°-24°, l'auteur a placé dans des vases de verre, munis de bords hydrauliques, des mélanges de marcs et d'eau sucrée (250 grammes de marc, 180 grammes de sucre par litre d'eau).

Toutes les fermentations se sont accomplies régulièrement, en un temps qui a varié de sept à dix jours.

Des nombreuses analyses faites sur les vins décuvés dès la fin de la fermentation et embouteillés pour quatre mois, on peut conclure :

1° Les vins obtenus par la fermentation du sucre en présence de marc, fournissent, quand ils titrent de 9° à 11° d'alcool, une quantité d'extrait moindre (50 à 75 %) que celle fournie par les vins de vendange correspondants. Le minimum est de 14 grammes, le maximum 18 grammes par litre.

2° La proportion de tartre varie de 1^{er},5 à 2 grammes, au lieu de 2^{er},5 à 3 grammes.

3° Les proportions de tannin et de matières colorantes sont également inférieures à ce qu'elles sont dans les vins de la vendange.

4° L'intensité de la coloration est moitié moindre.

Si, au contraire, on abandonne la liqueur sous le chapeau, pendant quatre mois, on observe, chose curieuse, que le vin, au lieu de s'enrichir, s'est au contraire, appauvri en tartre, tannin et matières colorantes. Il n'y a donc aucun intérêt à prolonger la cuvaison.

En portant la proportion de marc à 500 grammes par litre d'eau sucrée, on augmente un peu la proportion de tannin et de matières colorantes, sans modifier sensiblement la valeur de l'extrait.

Dans le cas où le vin de vendange a été fait au moyen de raisins égrappés, on peut, en ajoutant des rafles au marc, obtenir la quantité normale de tannin.

Les vins vieux préparés coûtent de 20 à 22 francs l'hectolitre.

P. A.

(1) *Comptes rendus*, t. 95, p. 227, 1882.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Action de l'eau oxygénée sur la fibrine; par M. A. BÉCHAMP (1).

La fibrine n'agit pas passivement sur l'eau oxygénée.

Sur 30 grammes de fibrine, traitée à trois reprises par 60^{cc} d'eau oxygénée, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus décomposition, on a pu retirer 0^{gr},16 de matière en solution.

L'acide cyanhydrique n'empêche l'action de H₂O₂ que pendant les premiers instants. Au bout de quelque temps, le dégagement d'oxygène reprend.

Ce n'est donc point par une action physiologique que l'acide cyanhydrique supprime l'action de la fibrine sur l'eau oxygénée.

P. A.

Sur le rapport des bases et des acides dans le sérum sanguin et d'autres liquides animaux; par M. R. MALY (2).

L'auteur a montré autrefois que le phosphate acide de sodium (monosodique) traverse plus rapidement le septum du dialyseur que le phosphate disodique, et ce fait rend très probable que le sang, malgré sa réaction alcaline sur le tournesol, contient des sels acides. On sait, en effet, que dans la sécrétion de l'urine, liquide acide, aux dépens du sang alcalin, les phénomènes de diffusion jouent un rôle prépondérant. Plus tard l'auteur a étendu les mêmes idées à la sécrétion du suc gastrique, et aujourd'hui il cherche à donner la démonstration expérimentale du fait primordial, à savoir que le plasma sanguin est en réalité un liquide acide.

Voici la méthode suivie : 250^{cc} de sérum sont additionnés de 50^{cc} d'une solution titrée de soude (1/4 normale), puis d'une solution de chlorure de calcium et étendus à 500^{cc} avec de l'eau distillée bouillie. L'acide carbonique et l'acide phosphorique ont été ainsi transformés en sels neutres, puis éliminés à l'état de sels barytiques, et le liquide filtré, exempt de phosphates et de carbonates, peut alors être titré rigoureusement avec une liqueur 1/4 normale d'acide chlorhydrique. On opère sur une partie aliquote, 50^{cc} par exemple, du liquide filtré et l'on trouve qu'une partie de la soude ajoutée a disparu, preuve évidente que le sérum contient des sels acides ou des acides libres. Les résultats varient suivant l'indicateur employé pour les titrages ; la phtaléine

(1) *Comptes rendus*, 1882, t. 95, p. 925.

(2) *Monatshefte für Chemie*, t. 3, p. 309.

du phénol accuse toujours, pour la soude disparue, des chiffres beaucoup plus forts que le tournesol, différences qu'il faut probablement attribuer à la présence des matières albuminoïdes dont quelques-unes (peptones) présentent une réaction acide que la phthaléine indique plus facilement que le tournesol.

Quoiqu'il en soit, les résultats obtenus avec un même indicateur alcalimétrique sont toujours identiques.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

INDICATEUR	SÉRUM du sang humain	SÉRUM DU SANG DE BOEUF.			
Tournesol	54,4	54,4	43,5	34,8	38,0
Phthaléine	71,4	74,7	59,8	58,7	59,8

L'auteur montre ensuite qu'en faisant diffuser le sérum dans l'eau, l'acidité du liquide diffusé est plus grande que celle du sérum primitif. L'infusion de pancréas et la bile ont fourni des résultats tout à fait comparables à ceux du sérum.

De ces expériences, l'auteur conclut que le sérum et les autres liquides de l'économie, qui bleuissent le tournesol rouge, sont *chimiquement des liquides acides*, et il croit qu'ainsi se trouve expliqué très naturellement ce fait que le sérum et le sang perdent par une longue ébullition dans le vide la presque totalité de leur gaz carbonique, même celui que l'on y supposait exister à l'état de carbonate neutre de sodium.

Les expériences de l'auteur ne donnent qu'une idée approchée du rapport exact entre les acides et les bases du sang. Qu'il existe un excès de gaz carbonique par rapport à la soude, cela était évident d'après les analyses des gaz du sérum et du sang : on s'accorde, en effet, à admettre qu'une portion de ce gaz existe à l'état de simple dissolution dans ces liquides ; cette proportion est très variable. Il serait intéressant d'expulser d'abord par le vide le gaz carbonique du sérum, autant que cela est possible sans le concours d'un acide puissant, et de voir ensuite, en employant le procédé décrit, si le sérum renferme encore un excès d'acide ; à priori, cela paraît peu probable.

A. H.

Contribution à la chimie de la bile : propriétés de l'acide glycocholique ; par M. FR. EMICH (1).

L'auteur confirme d'abord le fait observé par Hüfner et d'autres savants que tous les échantillons de bile, acidulés de 4 $\frac{0}{0}$ d'acide

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 3, p. 325.

chlorhydrique et agités avec de l'éther ou mieux encore avec de la benzine, ne laissent pas déposer des cristaux d'acide glycocholique. On observe à ce sujet des différences très notables, relativement au temps qu'exige la cristallisation et à la quantité d'acide qui se sépare; un grand nombre d'échantillons ne fournissent aucune trace de cristaux (t. 33, p. 233, t. 38, p. 365). Mais, au lieu d'attribuer, comme Hüfner, ces insuccès à la présence d'une matière inconnue qui maintiendrait l'acide glycocholique en dissolution, il montre que les échantillons de bile qui ne donnent pas de cristaux ne renferment point d'acide glycocholique ou du moins en contiennent une quantité à peine supérieure à celle qui peut rester en dissolution grâce à la présence de l'acide taurocholique.

Solubilité de l'acide glycocholique. — 1000 parties d'eau dissolvent : 0^p,33 à 20°; 1^p,02 à 60°; 2^p,35 à 80°; 8^p,5 à 100°. 1000 parties d'alcool de différentes concentrations dissolvent à 20° : alcool à 1°/o, 0^p,35; alcool à 2°/o, 0^p,49; alcool à 10°/o, 1^p,0; alcool à 20°/o, 2^p,75; alcool à 30°/o, 16^p,74; alcool à 50°/o, 275^p,3 d'acide glycocholique. A 20°, 1000 parties d'éther dissolvent 0^p,93; 1000 parties de benzine 0^p,09; 1000 parties de chloroforme 0^p,11.

L'acide taurocholique augmente la solubilité de l'acide glycocholique dans l'eau; on en jugera par les chiffres suivants, rapportés à 1000 parties de la solution d'acide taurocholique; solution à 1°/o dissout 0^p,56; solution à 5°/o, 3^p,7; solution à 10°/o, 6^p, d'acide glycocholique.

L'acide glycocholique fond à 132-134°; entre 140° et 150°, il perd 2, 6°/o d'eau; à 160-170°, la perte s'élève à 4, 5°/o; le départ d'une molécule d'eau exigerait 3, 9°/o. L'acide paraglycocholique fond à 183-184°: il est à peu près insoluble dans l'eau et se forme abondamment lorsqu'on fait bouillir pendant 24 heures une solution aqueuse concentrée d'acide glycocholique. Ce dernier acide peut être déterminé par un titrage alcalimétrique, en solution aqueuse ou alcaline, en employant la coralline comme indicateur; lorsque cette matière colorante indique la neutralité du liquide, on a employé un équivalent d'alcali pour un équivalent d'acide.

A. H.

Sur le suc gastrique; par M. P. CHAPOTEAUT (1).

On dessèche le suc gastrique, on le lave à l'éther jusqu'à ce que le véhicule ne se colore plus. Le résidu très alcalin est dissous

(1) *Comptes rendus*, t. 94, p. 1722 et t. 95, p. 140; 1882.

ans l'eau; par addition d'un volume d'alcool à 95°, ipite
 en corps pulvérulent blanc. Mais il vaut mieux par
 l'acide sulfurique, qui ne modifie pas le précipité, comme le fait
 l'alcool.

Le précipité blanc constitue la partie active du suc gastrique.
 Additionné d'acide lactique, il transforme rapidement la fibrine à
 froid en syntonine, à 60° en peptone.

Il se dissout dans 500 grammes d'eau, dans les alcalis, en est
 précipité par les acides. Une température de 100° le rend inactif;
 sans le coaguler.

La chaux, la baryte, le sous-acétate de plomb le précipitent.

Sa composition est $C=51$; $H=7,2$; $Az=15,4$, composition
 très voisine de celle des ma es.

Ce corps, que l'auteur ap trouve dans le suc
 gastrique à l'état de sel de e temps qu'une autre
 albumine, sans action sur le u'un acide gras.

P. A.

Sur la fermentation

par MM. GAYON

et I

I. — Les recherches de et Muntz ayant établi
 que la nitrification est due nt de microbes aéro-
 bies, il s'agissait de recher tion des nitrates est
 aussi un phénomène physiolo

De l'eau d'égout, additionnée de salpêtre à la dose de 0^{gr},02
 par litre, a étéensemencée avec de l'urine altérée. Le nitrate a
 disparu, et le liquide s'est rempli d'organismes microscopiques.

Avec le bouillon de poule, on peut décomposer jusqu'à 5 % de
 nitrate.

Une liqueur, stérilisée par un antiseptique, reste limpide, et
 l'azotate est inaltéré. Par exception, le phénol et l'acide salicy-
 lique sont inefficaces et sont, au contraire, absorbés comme les
 matières organiques, tels que les alcools, le sucre, la glycérine,
 les tartrates.

La température la plus favorable est 35-40°.

Avec des liquides artificiels bien choisis, on transforme environ
 1 gramme de nitrate par litre et par jour.

Le gaz dégagé est de l'azote. Il se forme en même temps de
 l'ammoniaque.

(1) *Comptes rendus*, 1882, t. 95, p. 644 et 1365.

La plupart des organismes microscopiques ont donné les résultats, dans du bouillon nitraté à 10 grammes par litre, la température seule varie.

P. A.

Sur les altérations de la caséine du lait, par M. E. WEIS

Un procédé découvert dans le laboratoire de la station chimique de Vienne permet de conserver le lait en vases fermés qu'il se coagule. L'auteur ne décrit pas ce procédé, mais apprend que le lait ne reçoit aucune addition d'une substance étrangère, et qu'il est simplement chauffé à une douce température dans des conditions déterminées.

Avec le temps, la crème monte à la surface, mais elle se redissout de nouveau facilement dans le liquide dès qu'on l'agite. Par sa saveur et sa composition, ce mélange se distingue à peine du lait frais, même après une conservation de plusieurs semaines. A la longue, au bout de plusieurs mois et d'années, il subit cependant des altérations dont la cause n'est pas purement chimique, car l'auteur affirme que le microscope ne parvient pas à déceler le moindre ferment figuré. Le lait prend une odeur de suif, et quelquefois une odeur rance; sa saveur est devenue un peu amère, mais sa réaction est généralement restée amphotère.

La crème a formé à la surface une couche compacte; sous elle se trouve un sérum jaunâtre, opalescent, et le fond du lait est tapissé par un faible précipité pulvérulent. Le lait ne se coagule plus par les acides. Les altérations ont surtout porté sur la caséine qui a subi un commencement d'hydratation, comme

- 1^{re} Matières grasses, un peu rances, décolorées ;
- 2^{de} Sucre de lait inaltéré 4 à 5 % ;
- 3^e Substance montrant les réactions de la caséine précipitée à 0,5 % ;
- 4^e Composé, d'après ses réactions, intermédiaire entre l'albumine et les peptones, 0,6 à 0,8 % ;
- 5^e Composé possédant les réactions des peptones, 2 à 2,5 % ;
- 6^e Leucine, tyrosine, ammoniacque, tous trois en très petite quantité ;
- 7^e Acides aspartique et glutamique, traces douteuses.

On peut hâter cette altération de la caséine en faisant intervenir la chaleur.

Du lait conservé à 60° pendant deux à trois semaines prend la saveur amère signalée plus haut, et perd la propriété d'être coagulé par les acides.

A. H.

Sur les altérations du lait conservé ; par M. O. LÆW (1).

L'auteur est d'avis que les altérations de la caséine observée par M. Meissl dans le lait conservé (voir la note précédente) sont dues à des bactéries, affaiblies dans leur action par le procédé de conservation mis en usage, mais non tuées. L'auteur nous paraît tout à fait dans le vrai, car il suffit de rappeler les expériences de M. Pasteur, d'après lesquelles le lait exige une température de 110° pour devenir stérile.

L'auteur fait remarquer, en outre, que la peptonisation de la caséine, dans des échantillons de laits incomplètement stérilisés par la chaleur, a déjà été décrite par M. Nægeli (*Théorie der Gährung*, p. 89). Il ajoute que lui-même, dans un échantillon de lait chauffé en 1872 pendant 40 minutes à 101°, puis conservé jusqu'en automne 1880, a constaté la disparition totale de la caséine et la formation de peptones et de leurs produits d'hydratation ; parmi ceux-ci, il signale une substance insoluble dans l'eau, qui se forme en petite quantité, et que la potasse bouillante transforme en tyrosine.

A. H.

Faite pour servir à l'histoire de l'acide phénylmercapturique, de la cystine et de la sérine (ou séricine) ; par M. E. BAUMANN (2).

Rappelons d'abord que Baumann et Preusse, ainsi que Jaffé, ont isolé de l'urine de chiens, qui avaient reçu de la bromoben-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1882, t. 15, p. 1482.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1882, t. 15, p. 1731.

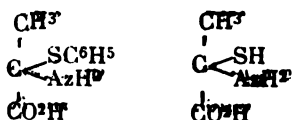
zine un acide sulfuré, l'acide *bromophénylmercaptur*. (t. 33, p. 440). Depuis, les deux premiers auteurs ont continué leurs études sur ce sujet, et les ont publiées en détail (1). Nous allons faire quelques extraits de ce mémoire.

L'acide bromophénylmercapturique renferme $C^{11}H^{13}BrAz$ et son produit de dédoublement par l'acide sulfurique étendu bouillant, $C^9H^{10}BrAzSO^2$, n'est autre que la *bromophénylcystine* corps qui s'unit indifféremment aux bases ou aux acides puissants. Les alcalis bouillants le dédoublent en parabromophénylmercaptan, en ammoniaque, en acides uvitique, oxalique, carbonique, ces derniers provenant d'une décomposition secondaire de l'acide pyruvique formé en premier lieu; en effet, il a été possible d'isoler une certaine quantité de cet acide.

La bromophénylcystine, chauffée pendant peu de temps à 135-140° avec de l'anhydride acétique, perd simplement une molécule d'eau et se transforme en *bromophénylcystine* $C^9H^8BrAzSO$, cristallisant en brillantes aiguilles blanches, fusibles à 152-153°. Ce nouveau corps se forme aussi par l'action de l'anhydride acétique sur l'acide bromophénylmercapturique; il ne s'unit ni aux acides, ni aux bases.

Parallèlement à cette série de composés, il en existe une autre ne contenant pas de brome. L'acide *phénylmercapturique* $C^{11}H^{13}AzSO^3$ se produit lorsqu'on traite l'acide bromé à froid par l'amalgame de sodium. Il est en octaèdres ou tétraèdres brillants, peu solubles dans l'eau froide, fusibles à 142-143°. Le sel barytique cristallise en mantelons et contient $3H^2O$; il fond vers 140° et perd son eau à 180°. Les acides bouillants dédoublent aisément cet acide en acide acétique et *phénylcystine* $C^9H^{11}AzSO^2$, cristallisant dans l'ammoniaque en petites lames hexagonales régulières, ressemblant, à s'y méprendre, à la cystine. Ce corps se décompose à 160°, sans fondre auparavant.

En terminant, MM. Baumann et Preusse proposent pour la phénylcystine et la cystine les formules suivantes :

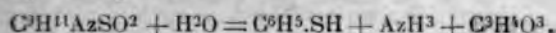


(1) *Zeitschrift für physiologische Chemie*, 1881, t. 5, p. 305.

Après cette digression, arrivons aux observations contenues dans la note actuelle de M. Baumann. Cette formule de la cystine, renfermant un atome de carbone *asymétrique*, il était probable, d'après les idées de M. Le Bel, que ce corps serait doué du pouvoir rotatoire. M. Mauthner, en effet, a trouvé récemment que la cystine en solution chlorhydrique dévie à gauche le plan de la lumière polarisée, et M. Külz a fixé le pouvoir rotatoire à -142° (1).

La phénylcystine et ses dérivés mentionnés précédemment possèdent, d'après l'auteur, la même propriété physique, seulement leurs pouvoirs rotatoires à gauche sont très faibles et ne peuvent s'observer qu'avec des solutions concentrées et tout à fait incolores. Pour cette raison, l'auteur ne calcule pas les pouvoirs rotatoires et se contente de quelques indications des déviations absolues. Il ajoute que l'acide bromophénylmercapturique, lévogyre en solution alcoolique, dévie à droite lorsqu'il se trouve en liqueur alcaline.

L'auteur confirme que la phénylcystine se dédouble par les alcalis, d'après l'équation :



La formation d'acide pyruvique, qui subit rapidement l'action décomposante de l'alcali, a été démontrée par des preuves très suffisantes.

Pour mieux établir les relations entre les singuliers composés formés par la transformation de la bromo-ou de la chlorobenzine dans l'économie avec la cystine, l'auteur a repris l'étude de l'action de la baryte sur ce corps, qui avait déjà été tentée, mais sans résultat net. Après une ébullition prolongée pendant 1 heure 20 minutes de 2 grammes de cystine avec 75^{cc} d'eau de baryte saturée à chaud, la décomposition est achevée et il s'est formé de l'ammoniaque, du sulfure, du carbonate et de l'oxalate de baryum et une petite quantité de sels barytiques, solubles dans l'eau. Il a été possible d'en isoler un acide cristallisé, qui possède le point de fusion (287°) de l'acide uvitique. L'anhydride acétique bouillant transforme la cystine en une matière insoluble dans l'ammoniaque et dans les acides (cystoine?), qui n'a pas été analysée, faute de matière.

La sérine $\text{C}^3\text{H}^7\text{AzO}^3$ de Cramer n'est attaquée que très lente-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1882, t. 15, p. 1401.

de l'ammalgaque. — M. V. TROUS, à Remy (Normandie), 2
1883.

438. — *Perfectionnement dans la fabrication des ph*
— MM. S. THOMAS, 27, Tedworth square, Chelsea (La
TH. TWYNAM, 22, Cromwell houses, Fellows road, South
tead; 26 janvier 1883.

465. — *Procédé pour la séparation de la chaux des p*
bruts et des solutionsemployées dans leur traitement.
WINKELHOFER, à Neusitschein (Autriche), représenté p
Lake, Southampton Buildings (London); 27 janvier 188

466. — *Fabrication des vernis.* — M. E. BOISSAYE,
représenté par M. A. Clark, 53, Chancery Lane (Mi
27 janvier 1883.

577. — *Fabrication de l'esprit-de-vin.* — M. J. Stel
Chemnitz (Saxe), représenté par M. M. Bauer, 6, Un
Chambers (London); 2 février 1883.

586. — *Traitement des eaux salées.* — M. A. BRACONNI
ris, représenté par M. Ed. Alexander, 36, Southampton |
(Middlesex). — 2 février 1883.

587. — *Nouvel agent oxydant; sa fabrication.* — MM.
TER et W. HIGGIN, à Bolton (Lancaster); 2 février 1883.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 27 AVRIL 1883.

Présidence de M. Lauth.

La Société reçoit :

Moniteur des produits chimiques, deux numéros :

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, t. II. n. 1.

Recueil des travaux de la Société libre d'agriculture, sciences, arts et belles-lettres de l'Eure, t. V (4^e série), années 1880 et 1881.

M. LE CHATELIER expose ses expériences sur la prise du plâtre.

La prise du plâtre est le résultat de deux phénomènes bien distincts quoique simultanés. D'une part, les parcelles de sulfate de chaux anhydre, gâchées avec de l'eau, se dissolvent en s'hydratant, et produisent une solution sursaturée; d'autre part, cette même solution laisse déposer de différents côtés des cristaux de sulfate hydraté. Ceux-ci vont en augmentant peu à peu de volume et se soudent les uns aux autres comme le font tous les cristaux qui se déposent lentement d'une dissolution. Cette même théorie s'applique à la prise de tous les ciments et mortiers : oxychlorure de zinc, sulfate double de chaux et de potasse, etc. Il en résulte que, contrairement aux idées généralement reçues, les composés solubles seuls sont susceptibles de faire prise.

M. GERBER présente à la Société un ensemble de considérations sur l'hypothèse de Prout. Il paraît résulter de son travail : 1^o l'existence d'une unité commune en général plus grande que 1, entre tous les éléments qui appartiennent à un même groupe naturel; 2^o l'existence de rapports très simples entre ces unités communes et, par suite, l'existence entre tous les points élémentaires de rapports simples différents toutefois de ceux qu'avait admis Prout.

M. FÈVRE a obtenu une monitrosorésorcine par l'action d'une molécule de nitrite d'amyle sur la combinaison monosodée de la

résorcine $C^8 H^4 \begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$. Il décrit les principaux dérivés de ce composé et les matières colorantes auxquelles il sert de base.

M. CARNOT offre à la Société un rapport qu'il a présenté, au nom de la Commission d'assainissement des cimetières, à la préfecture de la Seine.

M. KLEIN décrit un nouveau borodécitungsstate de baryum.

M. FRIEDEL, à l'occasion de la publication d'une note de M. Graebe (*Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft*, t. XVI, p. 860, 1883) traitant de l'existence probable de deux éthers phtaliques isomériques, fait connaître qu'il est arrivé, il y a plusieurs années, à des résultats tout à fait concordants avec ceux de M. Graebe. Les éthers phtaliques préparés par l'action du chlorure de phtalyle sur l'alcool, par celle de l'acide chlorhydrique sur un mélange d'alcool et d'acide phtalique, et par l'action de l'anhydride phtalique à chaud sur l'alcool absolu ont été trouvés identiques. Même en distillant ces composés dans le vide pour éviter une transformation par la chaleur qui aurait pu se produire pour le corps préparé au moyen du chlorure de phtalyle en particulier, on a encore obtenu des éthers ne présentant aucune différence appréciable.

M. OECHSNER a continué l'étude de l'action de l'eau bouillante sur les chloroplatinates pyridiques. Si l'on examine les conditions dans lesquelles se forme le sel double de formule générale $PtCl^4 \left(C^N H^{2N5} Az \right)^2 \times PtCl \left(C^N H^{2N5} Az, HCl \right)^2$, on observe les mêmes différences entre les bases pyridiques de diverses provenances, que celles déjà signalées à la Société.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur l'hypothèse de Prout; par M. Maximilien GERBER.

En 1815, Prout, en se basant sur les déterminations stoechiométriques contemporaines, put admettre que les poids atomiques de tous les éléments sont des multiples par un nombre entier de l'atome d'hydrogène pris comme unité. L'existence de semblables rapports entre les poids élémentaires permettait de considérer l'hydrogène comme la matière primordiale d'où dérivent par condensation, suivant des lois analogues à celles qui régis-

sent la formation des corps composés, tous les autres corps composés simples. L'unité de la matière enseignée par anciens philosophes se trouvait ainsi, dans une certaine confirmée par l'expérience.

Plus tard, après Berzélius, Frédéric Penny, de Me ac, Dun et Stas, on vit que l'unité de Prout devait être ri au an (Dumas); au huitième, au seizième et même davan pour concilier l'expérience avec l'hypothèse.

Réduit à ces termes, le problème posé par Prout abordable à nos moyens actuels d'investigation; la préc l'expérience a des limites esquelles on n'est plus droit de rien conclure.

Quoi que le contrôle es eût donné des ri négatifs, l'hypothèse de P enas moins restée e en principe, et indé- te l'unité, par la plupart des savants.

Un de nos chimistes les as l'a toujours considérée comme l'expression impar naturelle. Ceux-là même dont les travaux ont le pl ie a la faire écarter dans sa forme primitive ont subi ence : « En entreprenant ce long et pénible labeur, dit M. Stas, au sujet de ses classiques déterminations de poids atomiques, j'étais partisan fervent de l'exactitude de l'hypothèse du chimiste anglais. »

Il n'est pas un auteur qui ne la mentionne sans trahir comme un regret de la trouver en désaccord avec le fait expérimental.

L'hypothèse de Prout, en effet, et la doctrine philosophique qui lui est connexe, satisfont à la tendance naturelle de notre esprit à ne concevoir que des choses simples, et la science n'offre point actuellement de contre-indications formelles et positives de nature à discréditer des idées aussi séduisantes *a priori*.

D'ailleurs, un argument maintes fois présenté, exprimé tout récemment encore par M. Boutlerow dans une communication présentée à la Société chimique, justifie, dans une certaine mesure, le sentiment de conviction quand-même que je signalais plus haut. Parmi la trentaine de poids atomiques qu'on peut estimer connus à quelques centièmes près, vingt au moins approchent tellement d'être des nombres entiers, que la raison se refuse à voir là une pure concordance accidentelle, un simple jeu de nombres.

Frappé de cette concordance, je me suis demandé il y a quelques années si l'hypothèse de Prout ne pourrait revêtir présentement une forme nouvelle, plus en harmonie avec les doctrines modernes sur la constitution de la matière.

En me plaçant au point de vue de l'hypothèse dynamique qui considère l'atome comme le résultat d'une ondulation de l'éther (hypothèse de sir William Thomson et de M. Dellingshausen), j'ai supposé qu'une première ondulation provoquée dans ce milieu, devait y engendrer d'autres ondulations ayant avec la première des rapports analogues à ceux que l'on trouve dans le cas des vibrations sonores.

En admettant, d'autre part, que l'un des éléments spécifiques de l'ondulation, sa vitesse par exemple, fût mesurée par le poids de l'atome, j'ai cherché, en conséquence de cette double hypothèse, entre les poids élémentaires, des relations du même ordre que celles qui relient un son à ses différents harmoniques.

Dès l'abord, je m'expliquais ainsi les relations simples qu'offrent les poids atomiques d'éléments formant un groupe naturel bien dessiné, comme par exemple l'oxygène, le soufre, le tellure, dont les poids atomiques sont respectivement multiples de 16 par 1, 2 et 8. C'étaient là des harmoniques directs ayant des rapports très simples, comme vitesse avec l'onde initiale. Entre ces harmoniques simples se placeraient des termes intermédiaires, séries d'ondulations de vitesse croissante ou décroissante dont les relations avec l'onde première seraient relativement plus complexes, mais qui auraient elles-mêmes leurs harmoniques simples.

Je voyais là les périodes, je dirais presque les gammes de M. Mendelejeff.

Il serait oiseux d'insister sur des considérations d'un caractère aussi spéculatif; je les signale dans le seul but de marquer l'idée qui m'a conduit à chercher entre les poids atomiques, non plus des relations numériques d'addition, comme l'avaient fait MM. Dumas, Gladstone, Pettenkofer, Odling et d'autres, mais des relations de diviseur à multiples, d'harmoniques à son fondamental.

Je rencontrai bientôt, à la vérité, des rapports précisément semblables à ceux que j'attendais entre divers poids atomiques pris deux à deux, mais ces rapports me semblèrent trop complexes, surtout quand j'avais cherché à les établir pour des corps à poids atomiques immédiatement voisins, c'est à dire en suivant les périodes mendeleviennes.

Toutefois, ce travail me conduisit à un résultat qui fit l'objet d'une publication, en février 1881, dans le journal *Les Mondes* de M. l'abbé Moigno. Je le rappelle, en extrayant simplement de ce recueil les passages suivants ; je disais :

En divisant les corps simples aujourd'hui connus en quatre grandes classes caractérisées par l'atomicité dominante des éléments qu'elles renferment, je trouve, pour chacune de ces classes, un diviseur commun, *plus grand que l'unité ou très voisin d'elle* ; en sorte que les poids atomiques des corps d'une même classe se trouvent être *multiples exacts*, par des facteurs entiers simples, de ce diviseur commun.

La première de ces classes renferme les éléments dits *monoatomiques*, c'est à dire les métaux alcalins dont le type de combinaison avec l'oxygène est R^2O , avec le chlore RCl , ainsi que les métalloïdes halogènes, fluor, chlore, brome, iode :

diviseur commun $d_1 = 0,769$

La deuxième classe comprend les éléments nettement di- ou tétratômiques, c'est à dire, d'une part les métaux alcalino-terreux RO ; d'autre part les métalloïdes de la famille de l'oxygène et du carbone :

diviseur commun $d_2 = 1,995$.

Dans la troisième classe, je range les éléments qui fonctionnent le plus généralement comme tri ou quintivalents : l'azote, le bore, etc. Leur type de combinaison oxygénée limite est R^2O^3 ; avec le chlore on a RCl^3 ou RCl^5 :

diviseur commun $d_3 = 1,559$.

La quatrième classe enfin, de beaucoup la plus nombreuse, comprend les métaux proprement dits, qui présentent les deux types de combinaison oxygénée RO ou R^2O^3 :

diviseur commun $d_4 = 1,245$.

A l'appui de mon dire, je présentais des tableaux qu'on trouvera plus loin ; je les ai légèrement modifiés depuis pour les mettre plus en harmonie avec la loi de M. Mendelejeff. Ces changements sont assez superficiels toutefois pour n'altérer en rien le caractère de l'ensemble.

Le travail dont je viens de donner l'analyse fut reproduit dans le *Chemical News*, et ceci lui valut la bonne fortune d'être im-

médiatement complété d'une façon toute conforme aux idées que j'émettais plus haut ; voici comment :

J'avais écrit :

« Les facteurs communs dont je me sers ont été déterminés empiriquement et il n'existe entre eux aucune relation simple ; ils n'ont donc par eux-mêmes aucune valeur. »

Quelques semaines plus tard, M. l'abbé Moigno me communiquait une lettre d'un astronome américain, M. Earle Pliny Chase, disant en substance :

« Les diviseurs entre lesquels votre correspondant ne trouve aucune relation, ont cependant entre eux les rapports très simples suivants : »

Unités Gerber	Unités philotactiques (philotactic divisors)
pour O = 15,96	pour O = 15,96
$H = {}^{13/10} d_1 = 0,9997$	$H = {}^{1/16} O = 0,998$
$d_1 = 0,769$	$d_1 = {}^{3/13} d_2 = 0,7673$
$d_2 = 1,995$	$d_2 = {}^{1/8} O = 1,995$
$d_3 = 1,559$	$d_3 = {}^{5/2} {}^{5/8} H = 1,559$
$d_4 = 1,245$	$d_4 = {}^{5/8} d_2 = 1,247$

Exprimons tous ces facteurs en fonction de H, le rapport $\frac{H}{O}$ étant admis = $\frac{1}{16}$, et calculons les valeurs des diviseurs en prenant comme base O = 16 et O = 15,96, il vient :

	pour O = 15,96	pour O = 16
$d_1 = H {}^{10/13}$	= 0,7673	0,76923
$d_2 = 2H$ (ou $1H$)	= 1,995	2,00
$d_3 = H {}^{25/16} = H({}^{5/4})^2$	= 1,5586	1,5625
$d_4 = H {}^{5/4}$	= 1,246875	1,25

Entre ces deux séries de valeurs tombent trois de mes anciens facteurs empiriques.

On constatera que :

1° Les multiples par des nombres entiers de ces quatre seuls diviseurs comprennent tous les poids atomiques suffisamment connus.

2° A chaque diviseur correspondent bien tous les éléments d'un même groupe naturel.

3° Un poids atomique ne trouve en général que dans une seule série un multiple assez voisin pour se confondre avec lui, et cette

série est précisément celle à laquelle appartiennent les poids atomiques de tous les éléments similaires.

Les tableaux suivants présentent, en regard des poids atomiques qui méritent le plus de créance, les valeurs calculées, multiples exacts de mes diviseurs.

J'ai emprunté presque tous les poids atomiques trouvés à un mémoire récent de M. Clarke, qui a révisé les calculs de toutes les déterminations d'équivalents, d'après les documents originaux des observateurs, en prenant comme base et le rapport $H/O = 1/15,96$ et le rapport $H/O = 1/16$. Pour ne pas compliquer ces tableaux, je ne cite qu'une seule valeur moyenne.

		Première division		Poids atomique expérimental
Facteur commun				
		15.96	$d_1 = 0.7673$	
		16.00	$d'_1 = 0.76923$	
		Valeurs calculées Multiples de		
		d	d'	
Lithium	$3 \times 3 d =$	6.91	6.92	7.0
Sodium	$10 \times 3 d =$	23.02	23.08	23.03
Potassium	$17 \times 3 d =$	39.13	39.23	39.1
Rubidium	$37 \times 3 d =$	85.17	85.38	85.3
Césium		131.98	132.31	132.2
Fluor	 25 d =	19.18	19.23	19.1
Chlore	 46 d =	35.30	35.38	35.37
Brome	 101 d =	79.80	80.00	79.9
Iode	 165 d =	126.60	126.92	126.7

APPENDICE

Hydrogène	 13/10 d =	0.9975	1.00	1.00
Cuivre	 82 d =	62.92	63.08	63.2
Argent	 140 d =	107.42	107.69	107.66
Or	 256 d =	196.43	196.92	196.3

Deuxième division

Facteur commun		pour O = 15.96 $d_2 = 1.995$ $\frac{1}{4} d_2 = 0.9975$		
		pour O = 16.00 $d'_2 = 2.000$ $\frac{1}{4} d'_2 = 1.0000$		
Oxygène	$1 \times 8 d =$	8 d =	15.96	16.00
Soufre	$2 \times 8 d =$	16 d =	31.92	32.00
Sélénium	 39 $\frac{1}{4} d =$	78.80	79.00	78.9
Tellure	$8 \times 8 d =$	64 d =	127.68	128.00
Magnésium	$3 \times 4 d =$	12 d =	23.94	24.00
Calcium	$5 \times 4 d =$	20 d =	39.90	40.00

568 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Strontium	11 × 4 d =	44 d =	87.78	88.00	87.5
Baryum		68 ½ d =	136.66	137.00	136.7
Carbone	3 × 2 d =	6 d =	11.97	12.00	11.97
Silicium	7 × 2 d =	14 d =	27.93	28.00	28.00
Titane	5 × 5 d =	25 d =	49.88	50.00	49.9
Zirconium	9 × 5 d =	45 d =	89.78	90.00	90.0
Étain		59 d =	117.71	118.00	117.8
Plomb		103 ½ d =	206.48	207.00	206.6
Thorium		116 ½ d =	232.42	233.00	232.4
Zinc		32 ½ d =	64.84	65.00	64.96
Cadmium		56 d =	111.72	112.00	111.8
Mercure		100 d =	199.5	200.00	199.8
Molybdène		48 d =	95.76	96.00	95.8
Tungstène		92 d =	183.54	184.00	183.8
Uranium		119 ½ d =	238.41	239.00	238.7

Troisième division

Facteur commun		{ pour O = 15.96		d ₃ = 1.5586	
		{ pour O = 16.00		d ₃ = 1.5625	
Azote		9 d =	11.03	14.06	14.025
Phosphore	5 × 4 d =	20 d =	30.17	31.25	31.2
Arsenic	12 × 4 d =	48 d =	74.81	75.00	74.9
Antimoine	11 × 7 d =	77 d =	120.01	120.31	120.02
Bismuth	19 × 7 d =	133 d =	207.29	207.81	207 ?
Bore		7 d =	10.91	10.94	10.9
Vanadium	11 × 3 d =	33 d =	51.43	51.56	51.3
Niobium	20 × 3 d =	60 d =	93.52	93.75	94 ?
Tantale	39 × 3 d =	117 d =	182.36	182.81	182.3
Didyme	31 × 3 d =	93 d =	144.95	145.31	145.28

Quatrième division

Facteur commun		{ pour O = 15.96		d ₄ = 1.246875	
		{ pour O = 16.00		d ₄ = 1.250	
Glucinium		11 d =	13.72	13.75	13.65
Aluminium		22 d =	27.43	27.5	27.4
Scandium		35 d =	43.64	43.75	44 ?
Chrome		42 d =	52.37	52.50	52.3
Fer		45 d =	56.11	56.25	56.0
Gallium		55 d =	68.58	68.75	68.9
Indium		91 d =	113.47	113.75	113.5
Thallium		163 d =	203.24	203.75	203.8

Zinc		52 d =	64.84	65.00	64.95
Mercure		160 d =	199.50	200.00	199.8
Manganèse		44 d =	54.86	55.00	54.8
Fer		45 d =	56.11	56.25	56.0
Nickel		46 d =	57.36	57.50	57.9
Cobalt		47 d =	58.60	58.75	58.9
Ruthénium		83 d =	103.49	103.75	103.5
Rhodium		84 d =	104.74	105	104.1 ?
Palladium		85 d =	105.98	106.25	106.3
Iridium		155 d =	193.27	193.75	193.22
Platine		156 d =	194.51	195	194.6
Osmium		159 d =	198.25	198.75	198.6

Rapports des diviseurs avec H.

$$\text{Pour } \begin{cases} O = 15.96 \\ H \rightleftharpoons 0.9975 \end{cases} \quad \text{Pour } \begin{cases} O = 16 \\ H = 1 \end{cases}$$

$$\begin{array}{lll} d_1 = H \ 10/13 & = 0.7673 & 0.76923 \\ d_2 = H \text{ ou } 2 \ H & = 1.9950 & 2.000 \text{ ou } 1.000 \\ d_3 = H \ 25/16 = H \ (5/4)^2 & = 1.5586 & 1.5625 \\ d_4 = H \ 5/4 & = 1.246875 & 1.2500 \end{array}$$

On voit que la concordance entre ces valeurs est telle qu'on ne saurait, actuellement, la désirer plus complète. Dans un grand nombre de cas, les poids atomiques déterminés avec précision, par plusieurs expérimentateurs autorisés et admis après critique contradictoire des méthodes analytiques et des erreurs possibles, tombent entre les valeurs calculées d'après la base $O=16$ ou $O=15,96$. En général, l'écart est toujours faible et se maintient dans la limite des erreurs d'observation.

En discutant, dans mon premier travail, la portée de ces relations numériques, je signalais quelques lacunes immédiatement tangibles.

La première ayant trait à l'absence de rapports simples entre les 4 unités empiriquement déterminées a reçu depuis, on l'a vu, la solution la plus satisfaisante.

Voici la seconde :

Si d'une part il est remarquable de trouver entre les membres de groupes naturels bien caractérisés des relations très simples comme pour O. S. Te... Li. Na. K. Rb, etc., d'autre part des éléments similaires comme Cl. Br. I. etc., présentent des rapports en apparence beaucoup plus complexes.

Dans le groupe des métaux alcalins, par exemple, le césium s'écarte de la régularité spéciale. A ne considérer que les 4 premiers éléments Li. Na. K. Rb, le diviseur commun semble non pas d_1 seulement mais $3 d_1$ (voir le tableau). Or, pour que le poids atomique du césium fût également multiple de $3 d_1$, il devrait être abaissé de 0,8 environ, c'est à dire de une fois le facteur d_1 . De même, dans la famille chimiquement très intime des métaux alcalino-terreux, si le diviseur commun des trois premiers termes Mg. Ca. Sr. s'appliquait au baryum, le poids atomique Ba serait égal à $17 \times 4 d_2$, c'est-à-dire à $68 d_2$, tandis que le poids atomique trouvé correspond à $68 \frac{1}{3} d_2$.

L'écart entre le poids atomique admis et le multiple de $4 d_2$ attribuable au baryum par raison d'analogie, est également de une fois le facteur d_2 . Le sélénium offre, dans la famille de l'oxygène, une irrégularité tout à fait analogue.

Une troisième remarque porte sur la classification que j'ai adoptée. Il est des éléments qui peuvent se ranger avec la même valeur atomique calculée dans deux classes différentes. On voit facilement, par exemple, que les termes de la progression dont la raison est d_4 , coïncident fréquemment avec les termes de la progression d_3 ; en effet :

$$4 d_3 = 5 d_4$$

Un élément à poids atomique multiple de $4 d_3$ ou de $5 d_4$ pourra se ranger dans les deux séries.

Zn et Hg peuvent se ranger indifféremment dans les séries d_3 et d_4 ; on a

$$\text{Pour Zn : } 52 d_4 = 32 \frac{1}{2} d_3 = 64,8375 \text{ et } 65.$$

$$\text{Pour Hg : } 160 d_4 = 100 d_3 = 193,5 \text{ et } 200.$$

En réalité, on ne saurait rien voir d'anormal dans ce fait : Zn et Hg se trouvent ainsi appartenir à la fois à la série d_4 où se rangent presque tous les éléments dont ils se rapprochent par leurs caractères métalliques et à la série d_3 qui comprend les éléments diatomiques parmi lesquels Zn et Hg viennent se grouper dans la classification de Mendelejeff. Mais $104 d_1$, par exemple, qui exprime le poids atomique Br, est égal à $40 d_2$. Et le brome n'offre point d'affinités particulières qui permettent de le rapprocher des éléments de la deuxième série, avec lesquels il a cependant des rapports numériques de la plus parfaite simplicité.

C'est là une difficulté.

Pour d'autres éléments, dont le poids atomique n'est pas connu avec une suffisante approximation, la série à laquelle il convient de les affecter reste douteuse. Je place Mn par exemple, à côté de Fe, Co, Ni, dans la série d_4 avec le poids atomique calculé 54,86 et 55; mais cet élément pourrait également se ranger d'après les analogies ressortant de la classification de Mendelejeff dans la série d_1 avec le poids atomique calculé 54,48 à 54,61. On admet généralement $Mn=54,8$; en réalité les valeurs résultant des diverses analyses oscillent entre 54 et 55; il y a indétermination.

Le glucinium offre une difficulté du même genre. Depuis les recherches d'Awdejef, on considérerait cet élément comme faisant partie de la famille des métaux diatomiques alcalino-terreux Mg, Ca, Sr, Ba, et formant en conséquence un oxyde GlO avec $Gl'=9,3$. La chaleur spécifique du glucinium, déterminée par Reyzald, semblait confirmer cette manière de voir, et dans la classification de M. Mendelejeff, $Gl'=9,3$ vient se placer naturellement entre $Li=7,02$ et $Bo=11$; tandis que Gl'' donnant un oxyde du type R^2O^3 ne trouve en aucune façon sa place dans le système périodique.

Plus récemment, d'une étude approfondie du glucinium et de ses combinaisons, MM. Nilson et Pettersson ont conclu que les analogies chimiques et la chaleur atomique de l'élément Gl tendent à ramener, pour la glucine, à l'ancienne formule de Berzélius Gl^2O^3 et, par suite pour Gl au poids atomique 1,5 fois plus grand, soit $Gl''=13,65$ (équivalent=4,55).

Dans l'état présent, il m'est impossible de ranger le glucinium parmi les éléments diatomiques Mg, Ca, etc. Le poids atomique $Gl'=9,3$ ne peut pas s'exprimer en fonction directe de d_2 (ni de l'une des 3 autres unités). Je trouve au contraire un multiple de d_4 qui se confond sensiblement avec le poids atomique $Gl''=13,65$. ($11d_4=13,72-13,75$)

Je ne discuterai pas plus au fond les quelques points singuliers que je viens de relever. On pourra y voir des objections; mais non pas, je le pense du moins, des contradictions positives au principe général de ce travail.

Depuis deux ans, il est arrivé plusieurs fois que des poids atomiques mieux déterminés sont venus se ranger parmi des multiples de mes diviseurs, dans les séries mêmes où les appellent leurs affinités respectives.

Ainsi, le tellure, avec le poids atomique 127,84 trouvé par Wills, correspond au multiple $64d_2=127,68-128,00$.

Le platine $Pt=194,34$ trouvé par Seubert, vient se placer dans la série d_4 : $156 d_4=194,51$ à 195 .

Enfin l'antimoine, pour lequel Cooke a confirmé le poids atomique $120,02$, se range dans la série d_3 : $77 d_3=120,1$ à $120,31$.

Ni le platine, ni l'antimoine ne se peuvent ranger avec les poids atomiques anciennement admis (196 ou 197 pour Pt ; 122 pour Sb) dans les séries qui leur conviennent.

Conclusions. — De l'ensemble de ce travail je crois pouvoir conclure :

1° A l'existence d'une unité commune, en général plus grande que 1 , entre tous les éléments qui appartiennent à un même groupe naturel.

2° A l'existence de rapports simples entre les quatre unités communes, dont les multiples comprennent tous les poids atomiques avec une approximation aussi grande qu'on peut la désirer actuellement. Et, par suite :

A l'existence entre tous les poids élémentaires de rapports simples, différents toutefois de ceux qu'avait admis Prout.

Je n'insiste point sur l'idée spéculative qui m'a conduit à chercher des relations de cet ordre entre les poids élémentaires, sa forme présente étant très vague et les faits mêmes sur lesquels je prétendrais l'étayer fort discutables.

Je m'en tiens donc à mes conclusions précédentes, en faisant remarquer que l'intervalle entre les deux multiples consécutifs d'un même diviseur est assez grand pour que des déterminations stoechiométriques ultérieures puissent décider si les relations numériques, que je crois avoir trouvées entre les poids élémentaires, reposent sur un simple jeu de nombres ou si elles répondent en effet à quelque réalité naturelle.

Étude sur la combustion des mélanges gazeux explosifs ;

par **MM. MALLARD** et **LE CHATELIER** (Suite et fin.) (1).

III. — VITESSE DE PROPAGATION DE LA COMBUSTION.

(Suite et fin)

L'irrégularité des vitesses de propagation, qui ressort d'une façon si nette de nos premières expériences, montre que la détermination des vitesses moyennes entre deux points donnés ne présente qu'un intérêt secondaire, puisque ce nombre moyen varie suivant les points entre lesquels il a été déterminé, et même entre

(1) Voir le commencement du mémoire, t. 39, p. 2, 98, 268 et 369.

deux mêmes points d'une expérience à l'autre. L'étude complète des phénomènes ne pouvait être tentée que par un procédé permettant d'enregistrer d'une façon continue le mouvement de la flamme.

La méthode photographique nous a permis d'obtenir ce résultat pour des flammes douées d'un pouvoir photogénique suffisant. Nos expériences ont porté sur les mélanges explosifs que le sulfure de carbone forme avec l'oxygène et le bioxyde d'azote. Ces deux mélanges ont des vitesses de propagation très différentes ; le premier, très rapide, est comparable au mélange tonnant d'hydrogène et d'oxygène ; le second, très lent, se rapproche au contraire des mélanges formés par l'oxyde de carbone ou le formène avec l'air. Les résultats obtenus avec ces deux mélanges permettent donc de se faire une idée assez exacte de ce qui se produit avec un mélange gazeux quelconque dont la vitesse est généralement intermédiaire entre les deux vitesses que nous avons étudiées.

Dans ces expériences, un objectif photographique de 0^m,50 de distance focale projetait suivant une génératrice d'un cylindre enregistreur, recouvert d'une feuille de papier au gélatino-bromure, l'image d'un tube en verre horizontal dans lequel on introduisait le mélange gazeux explosif. Le cylindre enregistreur était commandé par un moteur électrique à vitesse constante, de M. Marcel Deprez. La vitesse d'entraînement de la feuille sensible a varié de 0^m,10 à 1 mètre par seconde ; elle était enregistrée photographiquement au moyen d'un diapason qui vibrait devant un fil de magnésium en combustion de manière à en cacher périodiquement la flamme. Le tube en verre était formé par des tronçons de tubes de 1 mètre de longueur reliés par des caoutchoucs. Le diamètre de ces tubes a varié de 0^m,01 à 0^m,03.

Les mélanges gazeux étaient préparés en faisant barboter l'oxygène ou le bioxyde d'azote dans du sulfure de carbone maintenu à une température intermédiaire entre 15° et 20°. On le ramenait ensuite approximativement à la composition du mélange tonnant théorique en faisant passer ces gaz dans un serpentín métallique refroidi à une température convenable. Le mélange introduit dans le tube était enflammé par l'extrémité ouverte au moyen d'une flamme de gaz d'éclairage.

L'observation des photographies montre que la propagation de la flamme comprend un certain nombre de périodes bien distinctes :

1° La flamme s'avance d'abord d'un mouvement parfaitement régulier et uniforme ;

2° Elle continue ensuite à avancer en faisant des oscillations variant très rapidement d'amplitude et de durée ;

3° Elle se précipite enfin subitement jusqu'à l'extrémité du tube ; c'est l'onde explosive ;

4° Dans certains cas, la flamme s'éteint tout à coup et la combustion cesse.

1° *Mouvement uniforme.* — L'espace parcouru par la flamme d'un mouvement uniforme dépend du diamètre du tube et de sa longueur totale, sans pourtant qu'il y ait de relation bien nette entre ces diverses quantités.

Pour le mélange de CS_2 et AzO_2 , le plus grand espace parcouru a été de 0^m,80 en un tube de 0^m,03 de diamètre et 3 mètres de longueur. L'augmentation de longueur et de diamètre du tube favorise la prolongation du mouvement uniforme. Cependant, pour un diamètre donné, il paraît y avoir une longueur limite au delà de laquelle on ne gagne plus rien à allonger le tube.

La *vitesse* de ce mouvement uniforme est très constante d'une expérience à l'autre pour des tubes de même diamètre, mais d'une longueur quelconque. Les écarts n'ont pas dépassé 4 %. La variation de composition des mélanges gazeux suffit et au delà pour expliquer ces divergences. Ce résultat montre que les écarts observés dans nos premières expériences proviennent de ce que les mesures n'ont pas porté seulement sur la période initiale de mouvement uniforme, mais embrassaient aussi une partie de la période vibratoire qui lui succède.

La diminution de la *vitesse* avec celle du diamètre du tube est mise très nettement en évidence par nos photographies. Elles nous ont donné les résultats suivants :

Diamètre	Vitesse
0 ^m ,03	1 ^m ,25
0 ^m ,02	1 ^m ,24
0 ^m ,01	0 ^m ,75

Pour les mélanges très rapides de CS_2 et O, la période initiale de mouvement uniforme existe également. Dans un tube de 1 mètre de longueur et 0^m,03 de diamètre, elle s'est étendue sur une longueur de 0^m,35, avec une vitesse de 30 mètres par seconde. Dans un tube de 0^m,01 de diamètre, elle s'est étendue sur une longueur

de 0^m,70, avec une vitesse de 22 mètres par seconde. En réalité, le mouvement n'est pas tout à fait uniforme, surtout dans le tube un peu large; il est légèrement accéléré par suite de la compression qu'entraîne l'écoulement du gaz brûlé. La tranche en combustion se trouve refoulée en arrière.

Il résulte donc de ces expériences une première conséquence importante. *Toutes les fois qu'on allume un mélange gazeux explosible avec une flamme, la combustion se propage au début d'un mouvement uniforme et avec une vitesse modérée (inférieure à 30 mètres par seconde pour tous les mélanges étudiés jusqu'ici).* Ces expériences montrent de plus que l'on pourrait obtenir dans la plupart des cas une détermination exacte de cette vitesse, en la mesurant sur les cinquante premiers centimètres d'un tube de 4 mètres de long et 0^m,03 de diamètre.

✱ *Mouvement vibratoire.* — La flamme, après s'être avancée d'un mouvement uniforme, continue à progresser en exécutant des oscillations qui résultent du mouvement vibratoire de la masse gazeuse pendant la combustion. Cette période existe toujours dans les mélanges lents, mais elle peut manquer dans les mélanges tels que celui de CS² et O, dont la vitesse initiale de combustion est relativement très élevée. Le passage du mouvement uniforme initial à l'onde explosive se fait alors subitement, sans aucun état variable intermédiaire.

Le mélange de CS² et AzO² nous a toujours donné une période de mouvement vibratoire très développée, qui dans le tube de 0^m,02 de diamètre se prolonge jusqu'à ce que la flamme ait atteint l'extrémité fermée du tube. Dans les tubes ayant au moins 0^m,03 de diamètre, elle se transforme à un certain moment en onde explosive; dans les tubes ayant moins de 0^m,01 de diamètre, elle se termine brusquement par l'extinction de la flamme.

Les durées des différents mouvements vibratoires qui se succèdent varient de 0^s,025 à 0^s,0034. Elles sont entre elles dans les rapports simples des nombres 1, 2, 3, 4, 6. Mais nous n'avons pu reconnaître de relations entre ces temps et la position que la flamme occupe dans le tube. Il n'y a rien là d'étonnant, car la masse gazeuse qui vibre est composée de deux colonnes distinctes: l'une de gaz brûlés, l'autre de gaz froids, dont les densités et les longueurs varient à chaque instant.

L'amplitude paraît plus grande pour les mouvements vibratoires de plus longue période, mais elle augmente surtout vers les der-

niers tiers de la longueur du tube, c'est-à-dire au point où se trouve un des ventres de vibration du tube, quand il rend le premier harmonique du son fondamental. L'amplitude des vibrations peut alors devenir énorme; elle a atteint dans une de nos expériences $1^m,10$, plus du tiers de la longueur totale du tube.

Nous ferons remarquer, en passant, que les oscillations de la flamme étant précisément celles des tranches gazeuses en combustion, nos expériences donnent pour la première fois une idée précise de l'amplitude des mouvements vibratoires d'une masse gazeuse qui émet un son.

A ces mouvements vibratoires considérables correspondent nécessairement des pressions très élevées. En calculant cette pression d'après la variation des volumes mesurés par l'oscillation de la flamme, on trouverait une pression moyenne d'au moins 5 atmosphères. Cette pression, il est vrai, ne se maintient que quelques dix-millièmes de seconde; mais, pendant ce temps, elle a pu projeter avec violence le bouchon qui formait le tube et qui pourtant était enfoncé à frottement dur sur une longueur de $0^m,01$. On conçoit, d'après cet exemple, les pressions énormes qui peuvent se développer ainsi dans les mélanges très rapides dont la vitesse initiale n'est plus de 1 mètre seulement, comme dans le cas actuel, mais d'une vingtaine de mètres, comme dans le mélange $H + O$.

La vitesse moyenne de propagation paraît s'accroître à mesure que l'amplitude et la rapidité des vibrations deviennent plus considérables. Les limites extrêmes des vitesses ont été, dans une expérience, $1^m,10$ et $8^m,40$.

L'éclat de la flamme varie pendant les phases successives d'une même vibration. Pendant le mouvement de recul, l'éclat est moindre que pendant le mouvement d'avant. Les différences d'éclat croissent avec l'amplitude du mouvement vibratoire; elles doivent sans doute se rapporter à des changements de pression. On sait, en effet, que l'éclat des flammes gazeuses augmente rapidement avec leur densité.

Dans le tube de $0^m,01$ de diamètre, le mouvement vibratoire a commencé à se produire bien plus tôt, après un parcours de $0^m,18$, au lieu de $0^m,75$ dans les tubes de $0^m,03$. L'amplitude des vibrations s'est accrue aussi plus rapidement: elle était de $0^m,20$ après un parcours de $0^m,70$. Dans une expérience, la vitesse moyenne de propagation, très faible au commencement, a atteint $4^m,50$ à

0^m,50 de distance de l'orifice du tube. Le rétrécissement du tube favorise donc la production du mouvement vibratoire.

Le développement du mouvement vibratoire résulte de l'écoulement des gaz brûlés par l'extrémité ouverte du tube ; un semblable écoulement donne naissance à des ondes qui se réfléchissent à l'autre extrémité du tube et mettent toute la masse gazeuse en vibration. Chaque onde à son passage sur la flamme accélère la combustion et augmente ainsi d'intensité en accroissant le volume des gaz brûlés dans l'unité de temps. Le mécanisme de ce phénomène est analogue à celui que l'on observe dans l'harmonica chimique.

3^e *L'onde explosive* forme dans un certain nombre de mélanges la dernière période de la propagation de la flamme. Elle a été découverte et étudiée par MM. Berthelot et Vieille. Nos photographies mettent très nettement en évidence son existence et son mode de production. La courbe inclinée et sinueuse produite au début sur le papier sensible par l'image de la flamme se termine brusquement par une portion horizontale indiquant que pendant cette dernière phase de la propagation de la flamme, notre cylindre enregistreur n'avait pas eu le temps de se déplacer d'une façon appréciable ; le temps employé par la flamme pour se précipiter jusqu'à l'extrémité du tube était inférieure à 1/1000^e de seconde.

Les mélanges de CS², soit avec AzO², soit avec O, nous ont donné tous les deux l'onde explosive, mais le mode de production de celle-ci est bien différent dans les deux cas. Avec le bioxyde d'azote, elle n'a pris naissance que pendant la période des grandes vibrations, c'est-à-dire aux deux tiers de la longueur du tube, et encore n'avons-nous réussi à l'obtenir qu'avec le mélange tonnant et en employant un tube ayant au moins 0^m,03 de diamètre et 3 mètres de long. Dans une expérience, elle a cessé après un certain parcours et a été remplacée de nouveau par la période de propagation vibratoire. Ce mélange gazeux réunit donc à peine les conditions voulues pour la production spontanée de l'onde explosive. Avec l'oxygène, au contraire, la période explosive se développe avec la plus grande facilité, même dans des tubes de 0^m,01 de diamètre ; elle succède immédiatement à la période de mouvement uniforme ; la période vibratoire n'existe plus. Dans le tube de 0^m,03 de diamètre, la naissance de l'onde explosive a été précédée d'un arrêt momentané de la flamme semblant indiquer

un commencement de vibration résultant du retour de la première onde comprimée après réflexion à l'extrémité fermée du tube.

On voit donc qu'avec ce mélange très explosif la première vibration suffit pour provoquer l'onde explosive, tandis qu'avec le précédent, les vibrations les plus fortes suffisent à peine pour produire le même effet. Pour d'autres mélanges intermédiaires, cette onde pourrait vraisemblablement prendre naissance à des périodes de vibration d'intensité moyenne.

Nos tubes ont toujours été pulvérisés sur toute la longueur parcourue par l'onde explosive, même lorsqu'ils n'avaient que 0^m,01 de diamètre; pendant cette période, la flamme présente un éclat inaccoutumé qui se traduit sur nos photographies par des images d'une intensité considérable. Ces deux faits indiquent sur le passage de l'onde le développement de pressions énormes, résultat conforme d'ailleurs à la théorie que nous proposons plus loin pour expliquer ce phénomène.

4° *Extinction de la flamme.* — Nous avons obtenu l'extinction spontanée de la flamme avec le mélange de CS² et AzO² toutes les fois que nous avons essayé de le faire brûler dans des tubes de 0^m,01 de diamètre. Dans ces tubes, les oscillations de la flamme augmentent très rapidement d'amplitude, puis la combustion cesse subitement. Quelquefois l'extinction n'est qu'apparente; l'image photographique est interrompue, mais la flamme recommence après quelques instants à donner une image sensible; les oscillations redevenues très faibles se mettent de nouveau à augmenter très rapidement, et l'extinction définitive se produit enfin. On voit donc que l'extinction de la flamme, comme la production de l'onde explosive, suit la production de vibrations de grande amplitude.

Cette expérience permet très simplement d'expliquer les résultats obtenus par M. Schutzenberger, dans son étude sur la combustion des mélanges limites d'hydrogène et d'oxygène. La combustion cesse à l'un des ventres de vibration du tube eudiométrique qui sont, comme nous l'avons montré plus haut, les points de plus grande oscillation de la flamme. Les quantités de gaz qui échappent à la combustion sont dans des rapports simples, parce qu'elles sont proportionnelles à la distance qui sépare les divers ventres de vibration de l'extrémité fermée du tube.

RÉSUMÉ ET CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

Les photographies que nous avons obtenues montrent donc que, dans un tube rempli d'un mélange gazeux combustible, la flamme se propage d'abord avec une vitesse assez faible, très régulière et sans vibration notable. Après un certain parcours, la flamme commence à exécuter des vibrations dont l'amplitude, d'abord très faible, va en croissant en même temps que la vitesse moyenne de propagation. Lorsque cette amplitude est devenue suffisamment grande, il peut arriver que la vitesse de propagation prenne subitement une valeur variable et qu'il se produise une véritable explosion, la flamme s'éteint. L'existence de périodes de propagation de la flamme explique le désaccord qu'il y a entre nos premières expériences, dans lesquelles nous avons surtout étudié la première période de propagation, et, tout en signalant l'existence de la période variable, et celles de MM. Berthelot et Vieille, qui ont ouvert le fait important de l'existence de périodes variables, se sont surtout attachés à en étudier les lois.

Nous avons montré que la vitesse initiale de propagation, qui ne dépasse guère 20 mètres par seconde avec la conductibilité calorifique du mélange gazeux. Nous avons reconnu que le temps pendant lequel cette vitesse est conservée est plus grand, lorsqu'on produit l'inflammation près d'une extrémité ouverte du tube; qu'on peut aussi accroître cette durée en augmentant la longueur du tube, et, par conséquent, en retardant l'arrivée, sur la flamme, de l'onde réfléchie.

Comme l'avaient observé MM. Schlœsing et de Montdésir, nous avons constaté que toute agitation du gaz augmente la vitesse de propagation.

Quant à l'onde explosive, MM. Berthelot et Vieille ont établi que sa vitesse de propagation est indépendante de la pression initiale, et que la grandeur de cette vitesse est de l'ordre de ce que l'on appelle, dans la théorie cinématique du gaz, la vitesse d'agitation des molécules, pourvu que l'on prenne cette vitesse à une température correspondant à celle de la combustion. Cette vitesse de propagation paraît pouvoir être assimilée à celle de la vitesse du son dans le mélange gazeux porté à la température de combustion. D'après la théorie, cette vitesse serait les $\frac{2}{3}$ ou les

$\frac{3}{4}$ de la vitesse d'agitation des molécules, qui est elle-même proportionnelle à la racine carrée de la température absolue.

Ceci posé, on peut expliquer comme il suit le mode de propagation de la flamme dans un tube. L'inflammation de la première tranche tend à en dilater le volume, et il se produit sur la tranche suivante une compression immédiatement suivie d'une détente. Cette compression et cette détente se transmettent de tranche en tranche avec la vitesse du son; elles accroissent ou abaissent temporairement la température de chacune des tranches qu'elles atteignent; mais, en général, l'accroissement n'est pas suffisant pour amener l'inflammation du mélange, ni l'abaissement pour amener son extinction. Le mélange tonnant d'hydrogène et d'oxygène ne produit, en effet, en brûlant qu'une augmentation de pression égale à 10 atmosphères, et il en faudrait 30 pour porter ce mélange à la température d'inflammation, qui est de 550° .

La tranche enflammée transmet en même temps, à la tranche suivante, de la chaleur par conductibilité, et en porte la température à la valeur pour laquelle la combustion a lieu. Ainsi se produit la propagation initiale, qu'on pourrait appeler propagation par *conductibilité*. La vitesse doit en être sensiblement proportionnelle au coefficient de conductibilité, à l'excès de la température de combustion sur celle d'inflammation, et à l'inverse de l'excès de la température d'inflammation sur la température initiale.

Il est clair que toute agitation du mélange gazeux accroît cette vitesse normale en mélangeant la tranche enflammée à la tranche voisine.

Lorsque, dans le tube, la première onde réfléchie vient rencontrer la flamme qui jusque-là s'est propagée exclusivement par conductibilité, elle produit une agitation qui accélère la vitesse de propagation. Le mouvement vibratoire prend en même temps naissance, et ce mouvement vibratoire augmentant la grandeur de la compression accroît l'intensité des ondes réfléchies suivantes. L'amplitude du mouvement vibratoire va ainsi en croissant, en même temps que la vitesse de propagation. C'est ainsi que se produit la période dans laquelle la propagation de vitesse croissante est accompagnée de vibrations d'amplitude croissante.

Mais à mesure que l'amplitude de la vibration s'accroît, la com-

pression de la tranche enflammée, et par conséquent celle qu'elle transmet à la tranche suivante, va aussi en croissant. Il peut se produire une vibration d'une amplitude telle que la compression transmise soit égale à celle qui élève le mélange gazeux à la température d'inflammation; à partir de ce moment, la flamme se propage avec la vitesse du son. L'onde explosive a pris naissance.

Dans les mélanges peu combustibles, au contraire, la détente qui suit la compression pourra amener l'extinction de la flamme.

Toute cause qui retarde l'arrivée de l'onde réfléchiée sur la flamme doit, comme nous l'avons observé, augmenter la durée de la propagation par condu

Si l'on produit l'inflammation assez énergique pour que la compression soit égale à celle qui porte la température d'inflammation, l'onde prend naissance.

La propagation de l'inflammation dans les gaz, à la déflagration, l'onde explosive correspond à la déflagration où l'influence de l'agitation générale ni propagation à vitesse déterminée de la déflagration en détonation. Le mode initial d'inflammation détermine seul le phénomène.

A un autre point de vue, on peut dire que, dans les corps détonants, il y a, au moins en principe, autant de modes de propagation de l'inflammation que de modes de transport de la chaleur. C'est ainsi qu'on pourrait concevoir l'existence de corps d'une température d'inflammation assez basse et d'un pouvoir absorbant assez élevé pour que l'inflammation s'y propage avec une vitesse du même ordre de grandeur que celle de la lumière.

Sur un nouveau genre de borotungstates; par M. Daniel KLEIN.

En traitant le paratungstate de sodium en solution bouillante et concentrée par les $\frac{3}{4}$ de son poids d'acide borique, on obtient, à la suite de cristallisations successives, une eau-mère très dense, qui, additionnée d'un excès de chlorure de baryum pur en solution chaude et saturée, laisse déposer un sel en prismes probablement orthorhombiques.

Ce sel peut être facilement purifié par cristallisation, sa solubilité étant beaucoup plus grande à chaud qu'à froid.

A une substance explosive, la tranche subisse une compression égale à celle qui porte la température d'inflammation, l'onde prend immédiatement

ductibilité correspond, solides ou liquides; n. Mais dans ces corps, faire sentir, il n'y a en, ni transformation spon-

Évaporé à siccité à 100° en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, il subit un commencement de décomposition. Il se dépose de 1,48 à 1,52, soit très approximativement 1,50 % d'anhydride tungstique, et il se forme un sel soluble, non encore étudié.

Ce sel que nous décrivons est probablement un borodécitungstate de baryum :

	Trouvé			Calculé pour la formule : 10TuO ³ , 3BaO, Bo ² O ³ + 20Aq
	I	II	III	
TuO ³	76,36	76,20	—	75,85
BaO	9,57	9,68	9,87	10,01
Aq.	11,82	11,61	—	11,78
Bo ² O ³ . . .	2,25	2,51	—	2,36
	100,00	100,00		100,00

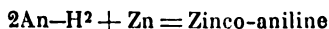
L'analyse (1) indique en même temps la présence de 0,71 % de soude, mais le sel n'ayant subi que deux cristallisations, il est probable que ce n'est là qu'une impureté accidentelle. Si on voulait tenir compte de la soude, il faudrait au moins quadrupler les termes de la formule ci-dessus ; la complication de cette nouvelle formule la rend peu vraisemblable.

Dans ces analyses, l'anhydride borique a été dosé par différence. A notre grand regret, nous n'avons pu trouver encore une méthode de dosage satisfaisante, et nous avons employé les procédés d'analyse qui nous ont servi dans notre étude des tungstoborates et des borotungstates.

En présence du chlorure de baryum pur et de l'acide chlorhydrique bouillant, ce borodécitungstate donne le tungstoborate de baryum, sel précédemment décrit. Nous continuons l'étude de ce sel et de ses divers dérivés.

Recherches relatives à l'action du zinc-éthyle sur les amines et les phosphines. — Nouvelle méthode pour caractériser la nature de ces corps ; par M. H. GAL.

I. Frankland (*Philosophical Magazine*, t. XV, 1857), en faisant réagir le zinc-éthyle sur l'aniline, a obtenu le composé $Az^2 \begin{smallmatrix} (C^6H^5)^2 \\ ZnH^2 \end{smallmatrix}$ qui dérive de deux molécules d'aniline dans lesquelles le zinc a pris la place de deux atomes d'hydrogène, et que l'on peut écrire, en représentant l'aniline par An :



Plus tard, MM. Drechsel et Finkelstein (*Deutsche chemische*

Gesellschaft, t. IV, 1871), en faisant passer l'hydr phosphoré dans une dissolution étherée de zinc-éthyle, ont observé la production d'une poudre blanche qui, au contact de l'eau, régénérât le phosphore d'hydrogène et donnât de l'oxyde de zinc ; il convient d'écrire la formule de ce corps $(\text{PhH}^2)^3$.

J'ai vérifié les réactions que je viens d'indiquer, et j'ai fait en outre les observations suivantes :

1^o L'ammoniaque anhydre, sous l'action du zinc-éthyle, donne :



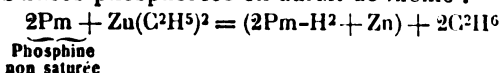
2^o L'éthylamine $(\text{AzH}^2\text{C}^2\text{H}^5)$ sous les mêmes conditions le composé : $(\text{AzH}, \text{C}^2\text{H}^5)^2\text{Zn}$

3^o Avec la toluidine, et son dérivé métallique analogue : $(\text{AzH}, \text{C}^7\text{H}^7)^2\text{Zn}$.

On est en droit de conclure de ces expériences qu'en faisant réagir le zinc-éthyle sur un dérivé métallique, quel qu'il soit, dans lequel tout l'hydrogène n'est pas remplacé par le dérivé métallique, on obtient un dérivé métallique, et un dérivé d'éthyle, d'après la formule suivante, dans laquelle Am représente une base ammoniacale primaire ou secondaire.



Avec les bases phosphorées on aurait de même :



Ces réactions sont en général très énergiques, et il est bon de les modérer en employant le zinc-éthyle en dissolution étherée.

II. J'ai mis le zinc-éthyle en contact avec des bases ammoniacales tertiaires, et j'ai reconnu qu'il ne se produisait aucun dégagement de gaz, alors même qu'on ne faisait pas intervenir de dissolvant. Les bases employées sont : la triéthylamine, la diméthylaniline et la méthyldiphénylamine.

De même la triéthylphosphine n'agit pas sur le zinc-éthyle.

Il faut nécessairement déduire de ces observations que le zinc-éthyle est sans action sur les amines et les phosphines tertiaires, du moins dans les circonstances où je me suis placé.

Nous nous trouvons donc ici en présence d'une méthode nouvelle permettant de déterminer facilement et pour ainsi dire d'une manière instantanée la classe à laquelle appartient une amine. Il

suffit de placer dans des tubes à essai une petite quantité des différentes bases, et de verser sur chacune d'elle une dissolution étherée de zinc-éthyle ; dans les tubes contenant une amine tertiaire on n'observe aucune réaction, tandis que dans les autres il se produit un dégagement régulier et abondant d'un gaz combustible qui n'est autre que l'hydrure d'éthyle.

Réciproquement, on est en droit de conclure de cet exposé que toute amine ou toute phosphine qui fournira avec le zinc-éthyle un produit de substitution avec dégagement d'hydrure d'éthyle devra être considérée comme contenant encore de l'hydrogène libre. Lorsque cette réaction ne se produira pas, il n'en résultera pas nécessairement que l'on a affaire à un dérivé tertiaire, car on peut concevoir qu'en faisant varier les conditions de l'expérience, on pourrait encore arriver à opérer des substitutions dans la substance étudiée.

III. Après les considérations qui précèdent, on est naturellement conduit à examiner l'action du zinc-éthyle sur les alcaloïdes naturels. Mais ici il y a lieu de distinguer entre les bases tertiaires et les bases oxygénées. Si le zinc-éthyle peut fournir des indications avec les premières, il n'en est pas de même avec les secondes. Dans ce dernier cas, en effet, on conçoit que le zinc-éthyle puisse réagir sur le groupement oxygéné qui entre dans la molécule.

Le zinc-éthyle, mis en présence de la nicotine, est sans action sur cette substance ; on n'obtient également aucun résultat en opérant avec la quinoléine ; ces deux composés ne paraissent donc pas contenir d'hydrogène remplaçable par le zinc.

IV. La plupart des alcaloïdes naturels oxygénés sont attaqués par le zinc-éthyle, et les dérivés métalliques qu'ils fournissent peuvent être préparés avec la plus grande facilité. Ce sont des substances qui s'altèrent lentement à l'air ; l'eau les décompose au contraire rapidement, en régénérant l'alcaloïde et fournissant de l'oxyde de zinc.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique s'y combinent pour former des sels bien cristallisés.

Ces nouveaux composés organo-métalliques peuvent être le point de départ de recherches ultérieures permettant d'obtenir des dérivés intéressants de ces produits, et de fournir des indications nouvelles sur la constitution des alcaloïdes.

En terminant, je dois remercier mon élève et ami, M. Ernou, du concours qu'il m'a prêté dans l'exécution de ce travail.

Sur la mononitroso-résorcine; par M. A. FÈVRE.

En faisant agir d'après Fitz (1), un nitrite alcalin sur une dissolution acide de résorcine, on obtient constamment de la dinitrosorésorcine, quelque soit la quantité du nitrite employé.

Si l'on opère, par contre en dissolution alcaline et dans des conditions déterminées plus bas, on observe la formation d'un nouveau composé, qui, par ses propriétés et ses réactions, diffère complètement de la dinitroso-résorcine.

On dissout la résorcine dans 5 à 10 fois son poids d'alcool; on ajoute à la dissolution la quantité de lessive de soude nécessaire pour former un sel acide de sodium en refroidissant fortement et en agitant le liquide. On ajoute peu à peu, et graduellement du nitrite d'amyle, dans la proportion de 1 molécule de ce dernier pour 1 molécule de résorcine. La solution prend peu à peu une couleur rouge foncée et on laisse poser au bout de quelque temps le sel acide de sodium. On ajoute un excès de nitrite d'amyle, la solution prend une couleur rouge brique. Après s'être assuré que le précipité est complet, on le sépare des eaux-mères par filtration, on lave le précipité avec de l'alcool amylique au moyen de l'alcool amylique et on sèche le précipité à 35° après des lavages répétés.

Pour obtenir le nouveau corps à l'état libre, on dissout le sel de sodium dans peu d'eau et on ajoute un léger excès d'acide sulfurique étendu à la dissolution: la mononitroso-résorcine se sépare alors sous la forme d'un précipité cristallin d'un jaune citron.

Il n'est pas rare que pendant l'opération, il se forme un peu de dinitroso-résorcine; cette formation, qui influe naturellement sur le rendement, a surtout lieu si l'on a pris une quantité insuffisante d'alcali; on peut facilement l'éviter en ajoutant quelques gouttes de soude en excès.

Pour séparer la mononitroso-résorcine encore contenue dans les eaux-mères, on dilue fortement celles-ci, on acidule, et on extrait avec de l'éther; on obtient ainsi une nouvelle portion de la substance un peu moins pure.

Le rendement en nitroso-résorcine varie entre 75 et 80 % de la résorcine employée.

En cet état, le produit se trouve à un degré de pureté suffisant

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 8, p. 631.

pour la plupart des réactions; une cristallisation dans l'alcool faible à chaud suffit pour l'avoir complètement pur.

La mononitrosorésorcine cristallise avec une molécule d'eau, et a par conséquent pour formule $C^6H^3(AzO)(OH)^2 + H^2O$.

J'ai obtenu à l'analyse les résultats suivants :

0^{gr},7367 de substance perdent à 105° 0^{gr},0881 correspondant à 11,90 % H^2O ;

0^{gr},2495 de substance séchée à l'air ont donné 0^{gr},09117 H^2O et 0^{gr},3615 CO^2 ;

0^{gr},2506 de substance ont donné à 20°6, et à une pression barométrique de 745 millimètres, 20 centimètres cubes d'azote.

	Trouvé	Calculé pour $C^6H^3(AzO)(OH)^2 + H^2O$
C	45,87 %	45,86 %
H	4,711 %	4,458 %
Az	8,92 %	8,91 %
H^2O	11,90 %	11,46 %

La mononitrosorésorcine cristallise d'une solution aqueuse en aiguilles d'un jaune d'or, qui, chauffées lentement, brunissent vers 112° et deviennent complètement noires à 148°.

Elle est très soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, l'acétone, moins soluble dans l'eau froide, le chloroforme, l'acide acétique, l'éther, insoluble dans la benzine et dans le sulfure de carbone.

La nitrosorésorcine se dissout facilement dans les alcalis; à l'état pur et sec, elle se décompose assez difficilement, il n'en est pas de même de la substance humide qui, exposée à l'air, devient brune au bout de quelque temps.

Une réaction caractéristique et qui mérite d'être signalée est l'action des sels ferreux et de la limaille de fer sur la nitrosorésorcine : si l'on ajoute à une dissolution neutre de nitrosorésorcine un de ces réactifs, il se produit immédiatement une *coloration verte très intense*. En acidulant la liqueur, la coloration disparaît pour reparaitre lorsqu'on neutralise de nouveau. 1 centimètre cube d'une dissolution de 0,001 gramme de sulfate ferreux dans 500 centimètres cubes d'eau, dilué lui-même à 20 centimètres cubes, donne encore une coloration très apparente.

Le zinc en poudre ne produit pas cette réaction.

Si l'on chauffe une solution de mononitrosorésorcine dans l'acide chlorhydrique, il se produit une réaction assez violente et la liqueur se colore en rouge-pourpre pour virer au violet lorsqu'on la rend alcaline.

L'acide sulfurique concentré dissout la mononitrosorésorcine à froid, sans l'altérer; l'acide nitrique la transforme instantanément en acide styphnique (trinitrorésorcine).

La mononitrosorésorcine possède un caractère faiblement acide et ne forme qu'une série de sels de la formule $C^6H^3(AzO) \begin{smallmatrix} < \\ OH \end{smallmatrix}$

Les solutions de ses sels ne sont décomposées que très lentement par l'acide carbonique.

Le sel de *sodium*, cristallisé de l'acétone, s'obtient sous la forme de petites aiguilles rouges de la formule $C^6H^3(AzO) \begin{smallmatrix} Na \\ H \end{smallmatrix}$;

Le sel de *potassium*, obtenu par évaporation, se présente sous la forme d'une poudre blanche; il se dissout dans l'eau avec une évaporation lente et se sépare de petits cristaux prismatiques qui, en séchant, donnent 1 mol. d'eau.

Sa composition est $C^6H^3(AzO) \begin{smallmatrix} K \\ H \end{smallmatrix}$

		Calculé
K.	2	20 %
H ² O	1	9,23 %

Ce sel est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, complètement insoluble dans l'éther; la solution aqueuse ne se décompose que lentement, à la température d'ébullition.

Le sel d'*ammonium* est un précipité floconneux, rougeâtre qui ne peut être obtenu sous forme cristalline. Il est très soluble dans l'eau et ne se décompose qu'au-dessus de 130° en perdant de l'ammoniaque.

	Trouvé	Calculé pour $C^6H^3(AzO) \begin{smallmatrix} OH \\ OAgH^4 + H^2O \end{smallmatrix}$
H ² O	18,98 %	18,98 %
AzH ³	7,92 %	8,85 %

Les sels des autres métaux s'obtiennent facilement par double décomposition : tels sont, par exemple :

Le sel d'*argent* $C^6H^3(AzO) \begin{smallmatrix} OAg \\ OH \end{smallmatrix}$ qui cristallise d'une solution diluée en fines aiguilles brunes; trouvé Ag = 43,84; calculé = 43,90

Le sel de *plomb* $(C^6H^3(AzO)OH)^2Pb$, précipité rougeâtre amorphe;

Le sel de *baryum*, poudre amorphe, peu soluble dans l'eau.

Les sels des autres métaux sont également des poudres amorphes, dont la couleur varie du rouge orange au noir.

Tous les efforts tentés pour obtenir une *mononitrorésorcine*

par oxydation de la nitrosorésorcine sont restés infructueux. Avec l'acide nitrique, même le plus dilué, on obtient invariablement de l'acide styphnique; les autres agents oxydants, tels que le ferri-cyanure de potassium, le permanganate de potasse et le peroxyde de plomb, ne donnent pas de meilleurs résultats.

Réduction de la mononitrosorésorcine. — J'ai dit plus haut que la nitrosorésorcine se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique concentré; si l'on ajoute à cette liqueur un peu plus que la quantité théorique nécessaire d'étain en grenailles, on observe un dégagement d'hydrogène, en même temps que le liquide s'échauffe insensiblement. La solution se colore fortement, devient de plus en plus foncée, et, lorsque la réaction est terminée, vire tout à coup au jaune clair. Si l'on essaie alors d'isoler de cette liqueur le chlorhydrate de la base amidée, après avoir éliminé l'étain par l'hydrogène sulfuré, on obtient par l'évaporation, même en y dirigeant constamment de l'hydrogène sulfuré, de nombreux produits de décomposition qui colorent le liquide en violet.

La réduction s'opère avec plus de succès par l'emploi du protochlorure d'étain.

A une dissolution chaude de 80 grammes de sel d'étain dans 400 centimètres cubes d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, on ajoute peu à peu 20 grammes de nitrosorésorcine.

Après la réaction, on dilue le liquide qui doit avoir une couleur jaune verdâtre, on élimine l'étain de la liqueur au moyen de l'hydrogène sulfuré, et on évapore dans un courant d'hydrogène. On obtient finalement, en achevant d'évaporer sur l'acide sulfurique, le chlorhydrate de l'*amidorésorcine* sous la forme de petits prismes parfaitement incolores.

0^{gr},3612 du produit donnent 0^{gr},3185AgCl correspondant à 0^{gr},0787Cl=21,79% chlore (calculé pour C⁶H³(AzH²)(OH)²HCl=21,98% chlore).

L'*amidorésorcine* ne se laisse pas isoler du chlorhydrate : la solution aqueuse, traitée par un alcali ou un carbonate alcalin, se colore en bleu, puis se décompose complètement en devenant noire.

Le perchlorure de fer donne dans une solution concentrée un précipité noir; en solution diluée, une forte coloration rouge.

Si l'on ajoute à une dissolution du chlorhydrate un sel soluble d'argent, il se précipite d'abord du chlorure d'argent, qui, sous

l'influence de l'amidorésorcine, est rapidement redéposé et dépose un précipité noir d'argent.

Toutes ces propriétés coïncident avec celles citées par Weselsky pour sa *paramidorésorcine*. On serait donc disposé à considérer ce produit comme l'amidorésorcine de Weselsky, et par suite le corps qui lui a donné naissance serait une *paranitrosorésorcine*; néanmoins ces propriétés ne me paraissent pas assez caractéristiques pour établir avec certitude l'identité des deux produits.

Action de l'acide nitreux sur la mononitrosorésorcine. — Les recherches entreprises jusqu'à présent sur l'action de l'acide nitreux sur les phénols nitrosés ont suffisamment démontré que la réaction est loin d'être la même pour tous les représentants de ce groupe.

Les premières recherches ont été faites par Jaeger, qui obtint (1), en conduisant de l'acide nitreux dans une dissolution étherée de nitrothymol, un composé qu'il reconnut être identique avec le diazothymol obtenu par Weselsky quelques années auparavant en faisant agir l'acide nitreux sur le phénol en solution étherée.

R. Schiff (2) obtint de la même manière un diazothymol. Par contre, R. Benedickt (3) et V. von Hübl (4) trouvèrent que, par l'action de l'acide nitreux sur l'éther étheré de la mononitrosorésorcine, on obtient l'éther étheré de la mononitrosorésorcine, et Benedickt et von Hübl (4) trouvèrent que par la même action la dinitrosorésorcine est transformée en dinitrorésorcine.

En présence de résultats si différents les uns des autres, il était intéressant d'étudier comment se comporte la nitrosorésorcine par l'action du même agent.

A cet effet, la mononitrosorésorcine finement pulvérisée est mise en suspension dans de l'éther absolu et les vapeurs d'acide nitreux sont conduites dans la liqueur refroidie jusqu'à complète saturation.

Peu de temps après le commencement de l'opération, on remarque que la masse en suspension, de jaune qu'elle était, devient rougeâtre, et peu à peu se dissout complètement en donnant

(1) *Berliner Berichte*, t. 8, p. 894.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 8, p. 1508.

(3) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 896.

(4) *Monatshefte für Chemie*, t. 2, p. 323.

une liqueur jaune intense. Si, sans autre précaution, on évapore la solution ainsi obtenue, l'acide nitrique qui y est contenu agit sur le corps formé et l'on obtient finalement de la trinitrorésorcine. Pour éloigner, autant que possible, les acides et oxydes d'azote contenus dans la solution étherée, on agite cette dernière à plusieurs reprises avec de l'eau qui s'empare de la plus grande partie de l'acide azotique. On chasse alors complètement l'éther au moyen d'un courant d'air traversant le liquide, et l'on abandonne le résidu à l'évaporation spontanée. Le corps nitré se dépose alors sous forme d'une croûte cristalline que l'on pulvérise et que l'on lave plusieurs fois avec un peu d'eau froide. Le produit est ensuite cristallisé dans l'eau bouillante. On l'obtient de cette façon en lamelles jaunes d'un éclat micacé, qui sont très solubles dans l'alcool et fondent à $142^{\circ},5$ (non corrigé).

Ce corps n'est autre que la *dinitrorésorcine* de Benedict et von Hübl.

Les analyses de la substance et de son sel de baryum me donnèrent les résultats suivants :

$0^{\text{gr}},2157$ substance donnèrent à $15^{\circ},9$ et $736,8$ millimètres de pression barométrique 29 centimètres cubes d'azote correspondant à $15,07\%$;

$0^{\text{gr}},2115$ du sel de baryum donnèrent $0^{\text{gr}},1480\text{BaSO}_4$ correspondant à $0^{\text{gr}},087\text{Ba}=41,1\%$.

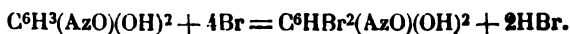
La formule $\text{C}^6\text{H}^2(\text{AzO}^2)^2\text{O}^2\text{Ba}$ exige $= 40,89\%\text{Ba}$.

Cette production de dinitrorésorcine ne peut s'expliquer autrement que par la formation intermédiaire de dinitrosorésorcine, et c'est vraisemblablement à cette formation de dinitrosorésorcine qu'il faut attribuer le changement brusque de couleur que l'on observe au commencement de l'opération.

En solution alcoolique on obtient par la même réaction de la dinitrosorésorcine.

Brome et nitrosorésorcine. — La mononitrosorésorcine se combine au brome pour former un dérivé dibromé. Le meilleur mode de préparation est le suivant :

On dissout la mononitrosorésorcine dans 100 à 120 fois son poids d'eau chaude en ayant soin d'ajouter à la liqueur de l'alcool en faible quantité pour faciliter la dissolution du produit. Lorsque la température est abaissée à 40° , on ajoute en une fois un peu plus d'eau bromée à 5% que l'équation suivante ne l'exige :



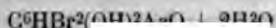
Au bout de quelques minutes, le produit bromé se sépare sous forme d'aiguilles jaunâtres; on filtre après refroidissement complet de la liqueur et on lave le précipité avec peu d'eau.

On obtient le corps à l'état de pureté absolue en le faisant cristalliser dans l'alcool faible.

Les analyses du corps donnèrent :

$C = 21,90 \%$; $H = 2,41 \%$; $Br = 48,21 \%$; $H_2O = 10,906 \%$.

Ces résultats conduisent à la formule



qui exige

$C = 21,62 \%$; $H = 2,41 \%$; $Br = 48,21 \%$; $H_2O = 10,80 \%$.

La dibromomononitrosorésorcine fond lentement, brunit vers 138° et se décompose à 140° sans avoir éprouvé de fusion.

Elle est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, l'alcool, soluble dans la benzine, le sulfure de carbone, et le chloroforme.

Une solution alcoolique de la dibromomononitrosorésorcine agit sur la nitrosorésorcine; l'acide chlorhydrique à 66° la dissout facilement tandis que l'acide chlorhydrique ne la dissout que très peu.

Elle donne également une coloration verte avec le sulfate ferreux.

Si l'on traite la dibromonitrosorésorcine par l'acide azotique concentré, un Br est éliminé de la combinaison et est remplacé par le groupe AzO^2 .

On suspend la substance par portions de 10 grammes dans 400 centimètres cubes d'eau, on ajoute à la liqueur 100 centimètres cubes de AzO^3H de densité 1,38 et on chauffe jusqu'à 60° ; le produit se dissout totalement sans qu'il y ait le moindre dégagement de vapeurs rutilantes. Peu de temps après la complète dissolution, le nouveau corps se sépare sous la forme d'aiguilles d'aspect nacré, faiblement colorées.

Ce précipité cristallisé dans l'alcool bouillant, se dépose par le refroidissement en belles aiguilles très cassantes d'une couleur rouge orangé.

L'analyse du corps, plusieurs fois cristallisé dans l'alcool, a donné les résultats suivants :

0^{gr},2353 ont donné à 9,5° et 737^{mm},5 de pression barométrique 20 centimètres cubes d'azote = 0^{gr},023284 d'azote = 9,895 % azote;

0^{gr},4961 ont donné d'après la méthode de Kopp 0^{gr},3300AgBr= 0^{gr},1404Br=28,57%Br.

	Trouvé	Calculé pour C ⁶ HBr(AzO ²) ² (OH) ²
Az	9,895 %	9,688 %
Br	28, 30 %	28, 57 %

Le nouveau produit est donc une *dinitromonobromorésorcine*. Elle est très peu soluble dans l'eau, l'alcool, la benzine; un peu plus soluble dans l'alcool bouillant et dans le chloroforme; l'acétone la dissout facilement.

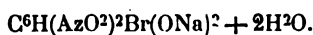
Elle fond en se sublimant partiellement à 193° (non corrigé).

Elle est très soluble dans les alcalis; les acides la séparent de ces dissolutions sous la forme d'un précipité blanc composé d'aiguilles microscopiques. Elle résiste à l'action de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique froids.

La solution aqueuse possède un fort pouvoir colorant et teint la soie et la laine en jaune serin; malheureusement les teintures sont extrêmement fugaces et disparaissent presque complètement après une exposition relativement courte à la lumière solaire.

La dinitromonobromorésorcine donne avec les bases des sels très stables.

Dinitromonobromorésorcine-sodium



Ce sel s'obtient en mélangeant des solutions alcooliques de soude et de dinitrobromorésorcine, sous la forme d'un précipité cristallin qui cristallise dans l'alcool faible en belles tablettes rouge foncé perdant leur eau de cristallisation à 105°.

	Trouvé	Calculé
H ² O	9,852	10 %
Na.	13, 33	12,81 %

L'analyse de ce sel, ainsi que des suivants, présente quelques difficultés vu la facilité avec laquelle ils font explosion lorsqu'on les chauffe.

Le sel de *potassium* C⁶H(AzO²)²Br(OK)² + 1 1/4 H²O, obtenu comme le précédent, forme de petites aiguilles rougeâtres très solubles dans l'eau.

	Trouvé	Calculé
K	21 %	20,41

Le sel d'ammonium $C^6H(AzO^2)^2Br(OAzH^4)^2 + H^2O$ se présente sous forme d'aiguilles dichroïques paraissant jaunes par transmission et donnant un faible reflet violet par réflexion.

	Trouvé	Calculé
H^2O	5,85 %	5,43 %
AzH^3	9,43 %	10, 2 %

Dinitrobromorésorcine-baryum $C^6H(AzO^2)^2BrO^2Ba + 3H^2O$. — Obtenu par double décomposition, ce sel se sépare de sa solution aqueuse à froid sous la forme d'aiguilles jaunes et brillantes. Si on le dissout dans beaucoup d'eau bouillante, il cristallise par le refroidissement en petits cristaux jaunes et noirs par réflexion. Difficilement soluble dans l'eau à l'ébullition, il s'y dissout en plus grande quantité lorsqu'on le chauffe.

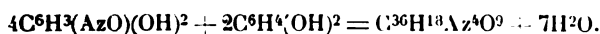
On obtient un dérivé acide dinitrobromé en le chauffant à l'ébullition avec l'acide sulfurique anhydre : petits prismes transparents fondant à 150°.

L'iode donne également un dérivé dinitroiodé, la résorcine un dérivé mono-iodé qui, d'après son point de fusion, paraît être un produit d'addition.

La mononitrosorésorcine réagit avec les phénols la réaction de Liebermann.

Si l'on mélange 2 parties de mononitrosorésorcine avec 1 partie de résorcine, et que l'on ajoute de l'acide sulfurique, il se forme une belle coloration bleue qui par la chaleur vire au violet. L'eau précipite de la liqueur des flocons amorphes jaunâtres qui se dissolvent en rouge dans les alcalis avec une fluorescence rouge cinabre magnifique.

Ce corps est identique avec la *diazorésorufine* de Weselsky et se forme d'après l'équation :



Les dérivés bromés et iodés de cette substance, qui sont de magnifiques colorants bleus avec fluorescence rouge, sont fabriqués industriellement par la maison *Bindschedler, Busch et Co*, à Bâle (1).

Les dérivés bromé et iodé de la nitrosorésorcine, traités avec la résorcine et l'acide sulfurique, donnent également des couleurs

(1) *Bull. Soc. chim.* t. 29, p. 363.

de nuance plus bleue et différant complètement de celles obtenues directement de la diazorésorufine et du brome et de l'iode.

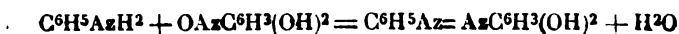
Si l'on remplace la résorcine par le phénol, on obtient une matière colorante rouge fuchsine avec fluorescence rouge.

En chauffant un mélange de 2 parties de nitro-sorésorcine et une partie de résorcine au bain d'huile, il se produit vers 120° une réaction assez violente ; la masse devient liquide en dégagant de l'ammoniaque, si la température dépasse 120°, et se prend par le refroidissement en une masse cassante d'un aspect bronzé qui se dissout dans les alcalis en donnant une solution d'un très beau bleu. Si pour la réaction on a employé le sel de soude de la nitro-sorésorcine, le produit est directement soluble dans l'eau. Traité par l'acide sulfurique concentré, ce corps ne donne pas de diazorésorufine, et, par la réduction en solution alcaline, on obtient une liqueur incolore qui s'oxyde rapidement à l'air, tandis que par ce traitement la diazorésorcine est transformée quantitativement en diazorésorufine.

Il faut remarquer que la dinitrosorésorcine ne donne aucune réaction colorée avec les phénols ; on n'obtient, d'après Fitz, que des produits bruns et résineux.

La mononitrosorésorcine, chauffée avec les amines aromatiques, donne également des produits colorés ; avec la diméthylaniline, on obtient une matière colorante violette qui présente beaucoup d'analogie avec celle obtenue par Meldola au moyen de la nitrosodiméthylaniline et de la résorcine.

Dans l'espoir d'obtenir un dioxyazobenzol d'après l'équation :



je fis agir la nitrosorésorcine sur l'acétate d'aniline en solution alcoolique.

On prend pour 1 molécule de nitrosorésorcine, 1 molécule d'aniline, 2 parties d'acide acétique et 10 parties d'alcool. On chauffe la solution pendant quelque temps à 70° et on laisse refroidir ; au bout de quelques heures, il se forme un précipité cristallin qui se dépose sous la forme d'une croûte adhérent aux parois du vase dans lequel on opère.

Après complète précipitation, on sépare le dépôt cristallin, on le lave avec de l'alcool faible et on le cristallise plusieurs fois du chloroforme bouillant ; par le refroidissement, il se sépare de petites aiguilles très brillantes d'un bleu d'acier, dont le point de fusion est situé vers 238-239° (non corrigé).

Ces aiguilles sont solubles dans le chloroforme, l'alcool bouillant et l'alcool amylique, insolubles dans l'eau et dans l'éther.

Les solutions dans l'acide nitrique et dans l'acide chlorhydrique concentrés sont bleues; l'acide sulfurique dissout le nouveau corps en se colorant en vert.

La solution chlorhydrique ne se décolore que très lentement en présence de l'étain.

Les alcalis et les acides faibles sont sans action sur ce corps.

Deux déterminations d'azote ont donné: 10,173 % et 9,832 % Az.

Un dioxyazobenzol exigerait 13,1 % Az.

Le corps $C^{18}H^{14}Az^2O^2$ qui se formerait d'après la réaction suivante :



contient 9,665 % Az.

Un caractère principal qui distingue ce corps des dioxyazobenzols est sa résistance aux agents oxydants. Nous avons vu plus haut qu'il n'est attaqué que par l'acide chlorhydrique et l'étain, tandis que, les azobenzols substitués se dédoublent très facilement en produits secondaires amidés.

Un corps analogue, de la formule $C^{22}H^{16}Az^3O$, a été obtenu par Fuchs (1) avec le nitrosonaphtol et l'aniline.

En faisant agir la dibromonitrosorésorcine sur l'acétate d'aniline, on obtient une combinaison cristallisant en petits prismes rouges et dont l'étude n'a pas été continuée.

Ce travail a été fait au laboratoire de l'Université de Bâle.

Société chimique russe. — Séance du 7/19 octobre 1882. — Correspondance de M^{re} Olga DAVIDOFF.

M. LURAVINE communique les résultats fournis par l'analyse des phosphorites du district d'Ardatoff (gouvernement de Nijni-Novgorod).

M. KUTCHEROFF a étudié l'action des hydrocarbures de la série acétylénique, et en particulier celle de l'allylène, sur les sels mercuriques. Lorsqu'on agite les solutions aqueuses des sels mercuriques avec l'allylène, on obtient des précipités blancs, compactes, parfois cristallins, dont la composition est représentée par la formule générale : $mHgX^2.nHgO.p(C^3H^4HgO)$, dans

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 8, p. 1028.

laquelle les coefficients m , n , p varient pour les divers sels mercuriques. Par exemple pour HgCl_2 , on a : $m=3$, $n=1$, $p=2$; pour $\text{Hg}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)_2$, $m=n=1$, $p=2$; pour HgSO_4 , $m=1$, $n=2$, $p=3$. Tous ces sels ne s'obtiennent pas avec la même facilité. La réaction de l'allylène sur les sels $\text{Hg}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)_2$, HgSO_4 , HgCl_2 est aussi sensible que celle qu'il exerce sur la solution ammoniacale des sels d'argent et des sels cuivreux ; elle est beaucoup plus lente avec la solution de HgBr_2 et nulle avec HgI_2 , même lorsque ce corps est dissous dans KI . Les précipités obtenus sont insolubles dans l'eau et se dissolvent dans les acides HCl , $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^3$, etc., en engendrant l'acétone. Cette propriété et l'inaptitude à détoner sous l'influence du choc ou d'une température élevée distinguent ces corps des précipités résultant de l'action de l'allylène sur les solutions ammoniacales des sels d'argent et des sels cuivreux. L'auteur conclut qu'on doit considérer ces produits non comme les analogues des amidures de mercure ou de platine, mais comme des combinaisons des sels basiques de mercure avec l'acétone, renfermant un équivalent de mercure à la place de deux équivalents d'hydrogène. La combinaison de l'oxyde mercurique avec l'allylène engendre également de l'acétone sous l'influence des acides. En faisant réagir l'allylène sur une solution de HgI_2 dans KI , en présence de KHO , on obtient un corps cristallin qui se dissout dans les acides avec dégagement d'allylène. C'est ce corps qui, selon l'auteur, constitue probablement le véritable analogue des allylénures d'argent et de cuivre. En se basant sur l'ensemble des faits précédemment indiqués l'auteur explique de la manière suivante l'hydratation des hydrocarbures de la série acétylénique sous l'influence des sels de mercure (*Bull. t. 37*, p. 493). On peut admettre que la réaction s'effectue en deux phases : la première correspond à la formation d'un corps intermédiaire résultant de la combinaison d'un sel basique de mercure avec le groupe $\text{C}^2\text{H}^{2n-2}\text{HgO}$; dans la seconde phase ce corps est décomposé par l'acide dégagé pendant la première, en même temps que le sel basique se transforme en sel neutre, tandis que $\text{C}^2\text{H}^{2n-2}\text{HgO}$ fournit une acétone et un sel neutre de mercure résultant de l'échange de deux équivalents d'hydrogène contre un équivalent de mercure.

L'auteur a également étudié l'action des sels de mercure sur quelques hydrocarbures appartenant à la série éthylénique et sur l'hydrate d'allyle, mais ces recherches, qu'il se propose de poursuivre, ne sont pas encore terminées.

M. PAYLOFF communique à la Société le résultat de l'analyse des eaux minérales de Druskéniki. Le même savant rend ensuite compte des travaux suivants qui ont été effectués au laboratoire de l'Université de Kiew :

1^{re} *Sur la préparation de l'azoxybenzide par le procédé de M. Klinger*, par M. MOLTCHANOWSKY. L'auteur, considérant comme exagéré le chiffre indiqué pour le rendement en azoxybenzide dans le procédé de M. Klinger, s'est appliqué à préparer ce corps exactement d'après les indications de ce chimiste. Le rendement s'est élevé à 32 % du rendement théorique et l'azoxybenzide obtenue était impure. Ce résultat ne peut pas être attribué à l'impureté de la nitrobenzine, tant celle-ci par l'amalgame de sodium l'auteur a obtenu le azobenzide beaucoup plus pure.

2^{re} *Sur l'azoxylol*, par M. de xylydine (bouillant à 190°), potassium et de ferricyanure rouge-orangé et ensuite il précipité doit être séparé le lavé à l'air, desséché, dissous le chlore (pour effectuer la

FF. — En traitant le sulfate de r un mélange d'hydrate de ient d'abord un précipité de suite résineux. Le

La solution alcoolique laissent des cristaux couleur de cire brute, fondant d'abord à 120° et, après quelques cristallisations, à 128°. L'analyse fournit des nombres qui correspondent à peu près à la formule de l'azoxylol. Ce corps est identique avec l'azoxylol que M. Vérigo a obtenu en 1864. On obtient ce même azoxylol en réduisant le paraxylène mononitré par l'amalgane de sodium. Ce paraxylène mononitré préparé par le procédé de M. Jannasch (*Bull.*, t. 24, p. 314), était parfaitement pur et ne renfermait pas de produits dinitrés. Réduit par l'amalgame de sodium en solution alcoolique, il a fourni un précipité cristallin devenant rouge au contact de l'air et constituant probablement un dérivé hydrazoïque. Après une cristallisation dans l'alcool, il fond à 128°. L'auteur poursuit ces recherches sur les azoxylols.

Le huitième fascicule du tome XIV du *Journal de la Société chimique russe* contient les mémoires suivants :

1. Analyse des eaux de quelques sources de Moscou, par M. GRIGORIEFF ;

2. Action du courant électrique sur les chlorates, par MM. LI-DOFF et TICHOMIROFF (Voir t. 29, p. 508) ;

3. Sur la préparation de l'azoxybenzol d'après le procédé de M. Klinger, par M. MOLTCHANOWSKY.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Nouveau procédé pour préparer l'oxyde de carbone;
par M. E. NOACK (1).

L'auteur propose de préparer l'oxyde de carbone par la réduction de l'acide carbonique au moyen de la poudre de zinc portée au rouge sombre.

AD. F.

Chaleurs de formation des composés chlorés du phosphore et de l'arsenic; par M. Julius THOMSEN (2).

Trichlorure de phosphore. — L'auteur a trouvé par des mesures directes $\text{PCl}_3, \text{Aq} = 65140^\circ$. Il avait d'ailleurs obtenu précédemment $\text{PO}^3\text{H}_3, \text{Aq} = 227570^\circ$. On déduit de là pour la chaleur de formation du trichlorure de phosphore $\text{P}, \text{Cl}^3 = 75300^\circ$.

Pentachlorure de phosphore. — On a : $\text{PCl}_5, \text{Aq} = 123440^\circ$; d'autre part, $\text{PO}^4\text{H}_3, \text{Aq} = 305290^\circ$; on déduit de là $\text{P}, \text{Cl}^5 = 104990^\circ$.

On obtient d'ailleurs un résultat concordant par l'union directe du chlore et du trichlorure de phosphore; on a, en effet : $\text{PCl}_3, \text{Cl}^2 = 29692^\circ$; d'où $\text{P}, \text{Cl}^5 = 104992^\circ$.

Trichlorure d'arsenic. — L'union directe des deux éléments donne $\text{As}, \text{Cl}^3 = 71463^\circ$. On obtient, en décomposant ce chlorure par l'eau : $\text{AsCl}_3, \text{Aq} = 17583^\circ$; d'autre part, $\text{As}^2\text{O}_3, \text{Aq} = 146970^\circ$; d'où $\text{As}, \text{Cl}^3 = 71307^\circ$. En prenant la moyenne des deux chiffres ainsi obtenus, l'auteur admet pour la chaleur de formation du chlorure d'arsenic $\text{As}, \text{Cl}^3 = 71390^\circ$.

AD. F.

Chaleurs de formation des chlorures et des oxydes d'antimoine et de bismuth; par M. Julius THOMSEN (3).

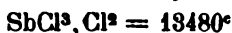
Trichlorure d'antimoine. — L'union directe des éléments conduit au résultat $\text{Sb}, \text{Cl}^3 = 91390^\circ$.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 75.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 37.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 39.

Perchlorure d'antimoine. — L'expérience a donné



on en déduit $\text{Sb}, \text{Cl}^5 = 104870^\circ$.

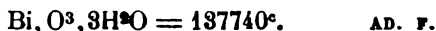
Chlorure de bismuth. — L'union directe des éléments en présence d'une trace d'antimoine a donné $\text{Bi}, \text{Cl}^3 = 90630^\circ$.

Oxyde d'antimoine et acide antimonique. — La décomposition partielle par l'eau du trichlorure d'antimoine fournit le corps $\text{Sb}^4\text{O}^5\text{Cl}^3$, avec un dégagement de chaleur de 8910° ; lorsque la décomposition est complète, on obtient SbO^3H^3 avec un dégagement de 7730° . On déduit de là la chaleur de formation de l'oxyde d'antimoine $\text{Sb}^3, \text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O} = 167420^\circ$.

Le perchlorure d'antimoine est décomposé par l'eau avec formation d'acide antimonique et dégagement de 35200° . On en conclut pour la chaleur de formation de l'acide antimonique $\text{Sb}^3, \text{O}^5, n\text{H}^2\text{O} = 228780^\circ$.

Oxyde et oxychlorure de bismuth. — La décomposition partielle du chlorure de bismuth par l'eau fournit l'oxychlorure BiOCl avec un dégagement de 7830° . On déduit de là pour la chaleur de formation de cet oxychlorure $\text{Bi}, \text{O}, \text{Cl}, \text{H}^2\text{O} = 88180^\circ$.

Lorsque la décomposition du chlorure de bismuth par l'eau est totale, on obtient l'hydrate de bismuth, et la réaction se fait avec une absorption de chaleur de 6350° . On tire de là



Recherches sur l'urane ; par M. Cl. ZIMMERMANN (1).

Nous avons déjà rendu compte de notes préalables publiées par l'auteur, relatives au poids atomique (240) de l'uranium, au perchlorure et au perbromure d'uranium, ainsi qu'à l'uranium métallique (t. 37, p. 350, et 38, p. 266).

Dans le premier mémoire, l'auteur décrit d'abord des *uranates alcalins cristallisés*. Pour préparer l'uranate de potassium, il dissout environ 6 grammes d'oxyde uracoso-uranique (purifié en passant par le sulfo-uranate d'ammonium) dans l'acide azotique, évapore la solution avec de l'acide chlorhydrique, et redissout le résidu de chlorure avec 4 grammes de chlorure de potassium et 16 grammes de sel ammoniac. Après une nouvelle évaporation, le résidu est calciné dans un creuset de porcelaine jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore, puis dans un creuset de pla-

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 213, p. 285 à 329 et t. 216, p. 1 à 28.

tine. La masse fondue à une température élevée change peu de couleur et devient d'un orangé vif et laisse une poudre cristalline de même couleur, lorsqu'on la traite par l'eau. On obtient de même l'uranate de sodium et l'uranate de lithium. Ces sels deviennent anhydres par une légère calcination. Les uranates de potassium et de sodium ainsi obtenus ont pour composition $\text{Ur}^2\text{O}^7\text{K}^2$ et $\text{Ur}^2\text{O}^7\text{Na}^2$; quant au sel de lithium, il renferme UrO^4Li^2 . Les trois sels forment des tables rhombiques microscopiques offrant des angles de 80 et 100°. Ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans les acides. Ils deviennent momentanément rouges à une température élevée. Le sel de lithium se distingue des autres en ce qu'il est décomposé par l'eau bouillante, qui dissout la lithine et laisse de l'hydrate uranique jaune; la décomposition est lente et incomplète.

Réduction des sels d'uranyle. — Les sels d'uranyle (oxyde UrO^3) sont ramenés à l'état de sels uraneux (UrO^2), lorsqu'on les réduit en solution sulfurique par le zinc. Ces sels uraneux peuvent être rigoureusement dosés par le permanganate. — En solution chlorhydrique, c'est le chlorure très instable Ur^2Cl^6 qui prend naissance. Le procédé de dosage par le permanganate n'est donc pas applicable à la solution chlorhydrique, à moins d'y apporter la modification proposée par l'auteur (t. 37, p. 91), et qui repose sur l'addition de sulfate de manganèse, addition qui empêche la production de chlore libre.

Le sous-oxydure d'urane, dont M. Guyard a admis la formation dans la réduction des sels uraniques (t. 1, p. 94), n'existe pas, suivant l'auteur.

Le dosage de l'urane peut être effectué sur la solution réduite à l'aide du bichromate de potassium, aussi bien que par le permanganate. Pour faire ce dosage, on ajoute à la liqueur à titrer de l'acide chlorhydrique et du bichromate titré, en excès, puis de l'iodure de potassium. L'iode mis en liberté par l'excès de chromate est ensuite déterminé par l'hyposulfite de sodium.

Spectre des solutions réduites d'urane. — Les sels d'uranyle présentent un spectre d'absorption offrant deux raies dans le bleu ou une absorption complète de cette couleur. Ce spectre est peu caractéristique; mais il n'en est pas de même du spectre d'absorption des solutions de sels uraneux. Une solution de 0^{gr}, 016 Ur^2O^3 dans 20^{cc} donne après réduction par le zinc et 20^{cc} d'acide sulfurique étendu, un spectre d'absorption caractérisé

par des bandes dans le rouge, le jaune vert, le bleu et le violet. Ce spectre est figuré dans un tableau annexé au mémoire. La présence du chrome, du zinc, du fer, du nickel, etc., n'altère pas ce spectre d'absorption, qui permet de découvrir de très petites quantités d'urane. Le chlorure uraneux donne un spectre un peu différent ; l'absorption est telle qu'on ne voit plus qu'une bande rouge et une bande verte.

L'auteur joint à cette étude celle du spectre d'absorption des sels de chrome réduits par le zinc, ainsi que des considérations sur le classement de l'uranium à côté du chrome.

Le second mémoire de l'auteur comprend l'étude des chlorures et bromures d'urane, ainsi que de l'uranium métallique, dont nous avons déjà rendu compte. L'auteur décrit les réactions des sels uraneux, qui sont indiquées d'une manière erronée dans les traités de chimie.

Relativement aux bromures d'urane, nous ajouterons à ce qui a été dit que le tétrabromure d'urane $UrBr_4$ est transformé par l'hydrogène en tribromure d'urane $UrBr_3$, qui se présente en aiguilles brunes, très hygroscopiques dans l'eau avec élévation de température ; la solution se colore successivement à l'air en brun, vert sale.

Les alcalis donnent dans les sels uraneux un précipité vert clair, insoluble en excès d'alcali, qui se transforme rapidement à l'air en uranate uranoso-uranique brun, puis en uranate alcalin jaune. Avec les carbonates alcalins, on obtient un précipité vert pâle, qui devient bientôt plus foncé. Le ferrocyanure de potassium donne un précipité jaune vert, devenant brun. Le ferricyanure donne un précipité brun.

Le sulfure ammonique produit un précipité vert clair, devenant également brun foncé.

L'acide tartrique empêche cette précipitation, ainsi que celle par les alcalis.

ED. W.

Recherches sur les sels haloïdes basiques, l'hydrate et les sels haloïdes du baryum ; par M. E. BECKMANN (1).

Le chlorure basique de baryum, $BaO \cdot BaCl_2 \cdot 5H_2O$, s'obtient en faisant cristalliser un mélange en proportions moléculaires de chlorure et d'hydrate de baryum dans une solution saturée de ces deux corps ; il se présente en lamelles brillantes, douées d'une

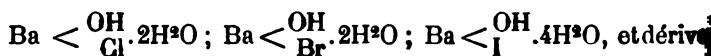
(1) *Journal für praktische Chemie* t. 27, p. 126.

saveur saline et brûlante, qui perdent 4 molécules d'eau à 120° et la cinquième au rouge : ce corps est décomposé par l'eau, lentement à froid et rapidement à chaud. L'acide carbonique le détruit incomplètement au rouge vif.

Le *bromure basique*, $\text{BaO} \cdot \text{BaBr}^2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, se prépare comme le précédent, auquel il ressemble en tout point.

L'*iodure basique*, $\text{BaO} \cdot \text{BaI}^2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, s'obtient par la même méthode : il se présente en prismes très courts à éclat vitreux ; perd 8 molécules d'eau avant 120°, et la neuvième au rouge.

On peut donner aux trois sels précédents les constitutions suivantes :



de ces formules la constitution des corps décrits t. 39, p. 296. Le composé $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot \text{BaO} \cdot \text{BaCl}^2 + 11\text{H}_2\text{O}$ deviendrait, par exemple



L'*hydrate de baryum*, récemment cristallisé, a pour composition $\text{Ba}(\text{OH})^2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; il perd 7H₂O dans l'air sec, la 8^e molécule à 75°, et la dernière lorsqu'on le porte au rouge dans un courant d'hydrogène sec. L'acide carbonique ne réagit sur ce composé vers le rouge, en lui enlevant son eau et en le transformant en carbonate.

Le *chlorure de baryum* $\text{BaCl}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ perd dans l'air sec un peu plus d'une molécule d'eau ; il devient anhydre, lorsqu'on le porte à 75° dans un courant de gaz sec.

Le *bromure* $\text{BaBr}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, chauffé dans un courant de gaz sec, perd une molécule d'eau à 75°, et la seconde à 120° seulement.

L'*iodure* $\text{BaI}^2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ retient encore à 125° une molécule d'eau, qu'il ne perd qu'au delà de 150° ; chauffé à 170° dans un courant de gaz, il perd de l'iode qui se sublime ; il reste, au contraire, inaltéré à cette température, lorsqu'on le dessèche avant de le chauffer.

AD. F.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la chaleur de combinaison des glycolates ;

par M. D. TOMMASI (1).

En déterminant la chaleur de quelques glycolates (2), M. de

(1) *Comptes rendus*, séance du 26 février 1883.

(2) *Comptes rendus*, séance du 19 mars 1883.

Forerand est arrivé aux résultats que la loi des combinaisons de substitution (*Bull.*, t. 39, p. 384) permet de prévoir. En effet :

	Chaleur de combinaison.	
	calculée.	trouvée.
Glycolate de sodium	91,4	91,2
— d'ammonium	67,9	67,9
— de baryum	55,8	55,8
— de strontium	186,0	186,2
— de calcium	178,0	177,9
— de magnésium	177,4	177,2
— de zinc	103,2	104,4
— de cuivre	53,0	53,2
— de plomb	68,8	68,5

Bien que les déterminations des glycolates aient été obtenues par des méthodes différentes, l'accord subsiste entre la théorie et l'expérience qu'on observe pour la glycolique et le résultat expérimental d'expérience ou de calcul.

Voici encore les chaleurs de formation des glycolates calculées au moyen de

quatre derniers glycolates indirects, on voit que l'accord subsiste entre la donnée théorique et l'attribue à une erreur

de quelques glycolates mentionnée :

	cal
Glycolate de lithium	97,7
— de thallium	33,7
— de cadmium	86,6
— de manganèse	118,4
— de fer	90,4
— de nickel	84,0
— de cobalt	85,2
— de mercure	50,0

T. S.

Sur les benzines de différentes provenances ;

par M. Victor MEYER (1).

On sait que la benzine et l'isatine se combinent pour donner naissance à l'indophénine, lorsqu'on les agite avec l'acide sulfurique :



L'auteur a observé que cette réaction se produit rapidement

1 *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2893.

lorsqu'on emploie de la benzine *très pure* provenant du goudron de houille ; au contraire, elle ne se produit pas si l'on emploie la benzine *également très pure* provenant de l'acide benzoïque. Que cet acide soit préparé avec l'urine des herbivores, avec le benjoin, ou en partant du toluène, il fournit toujours une benzine ne donnant pas la réaction de l'indophénine.

Si l'on chauffe à 100° pendant dix heures, et dans un appareil muni d'un réfrigérant ascendant, un mélange d'acide sulfurique concentré et de benzine du goudron de houille, aussi pure que possible, si l'on sépare alors la benzine non attaquée de l'acide sulfurique et de l'acide sulfo-conjugué, et qu'on la purifie de nouveau, on observe qu'elle bout d'une manière constante à 78°,8, *mais qu'elle ne donne pas la réaction de l'indophénine*. Si l'on purifie l'acide sulfo-conjugué formé dans la même opération, et qu'on le soumette à la distillation sèche, on obtient une benzine qui donne immédiatement la réaction de l'indophénine.

Enfin, si l'on agite pendant dix heures une benzine commerciale aussi pure que possible avec de l'acide sulfurique concentré, cette benzine perd la propriété de se combiner avec l'isatine. Si on l'agite *pendant un temps très court* avec une petite quantité d'isatine et d'acide sulfurique, le résultat est le même, c'est-à-dire qu'elle ne donne plus la réaction de l'indophénine. W. æ.

Sur la cumidine cristallisée; par M. A. W. HOFMANN (1).

La cumidine brute, obtenue industriellement par l'action, sous pression, de l'alcool méthylique sur le chlorhydrate de xylidine, est un mélange de plusieurs bases d'où l'acide azotique sépare facilement l'azotate peu soluble d'une base solide, qui est une cumidine.

Cette cumidine fond à 63° et possède tous les caractères de la cumidine obtenue par M. Schaper en partant du pseudocumène (t. 8, p. 97). Elle distille à 234-235°.

En faisant agir l'iodure de méthyle sur la cumidine, on obtient, outre l'iodhydrate de cumidine, les bases mono-et diméthylées ainsi que l'iodure quaternaire, mais en petite quantité. Pour séparer ces produits, on traite le mélange par la potasse, qui laisse l'iodure quaternaire insoluble et sépare la cumidine et ses autres dérivés méthylés. En traitant ces bases par HCl, on obtient le chlorhydrate de cumidine cristallisé, tandis que les bases mé-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2395.

thylées restent dans les eaux-mères. On les reme
un alcali et on sépare la monométhylcumidine par
en refroidissant le mélange.

La méthylcumidine $C^9H^{11}AzHCH^3$ fond à 44° et bout à 237° .

La diméthylcumidine $C^9H^8Az(CH^3)^2$, qui n'a été obtenue pure
qu'en distillant l'iodeure quaternaire avec l'oxyde d'argent, est
une huile à odeur aromatique, distillant à 222° .

L'iodeure quaternaire $C^9H^{11}.Az.(CH^3)^3I$ cristallise en prismes.
Le chloroplatinate est un précipité cristallin obtenu par l'addition
de $PtCl^4$ au chlorure (obtenu par l'action de $AgCl$ sur la solution
de l'iodeure). L'auteur a obtenu par l'action de la chaleur sur cet
iodeure l'aniline pentaméthylée $C^6H(CH^3)^5AzH^2$ déjà signalée
autrefois (t. 18, p. 354) et propose d'étudier.

ED. W.

**Sur les combinaisons
un nouveau mode de pré
par MM. A. M**

Les auteurs ont montré q
faisant agir le sodium sur
bromobenzine et de trichl
d'arsenic fournit de même
solution étherée du produi
sous la forme d'une huile cristallisable; on la purifie par cristalli-
sation dans l'alcool bouillant: 19 grammes $AsCl^3$ fournissent ainsi
23 grammes d'arsine pure.

Si l'on chauffe à 250° la triphénylarsine avec un excès de
 $AsCl^3$, on obtient le chlorure d'arséphényle $C^6H^5As Cl^2$.

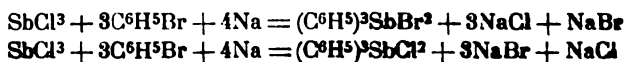
Le sodium réagit sur une solution étherée de bromobenzine et
de trichlorure d'antimoine; on opère dans un appareil à reflux
(pour l'arsine il faut au contraire refroidir). Après distillation de
l'éther, la triphénylstibine reste sous forme cristalline. On la
lave avec de la soude faible et on la fait cristalliser dans l'alcool
bouillant. Elle cristallise alors en lamelles incolores ou jaunâtres,
fusibles à 48° , solubles dans l'éther, la benzine, le chloroforme,
l'acide acétique; peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau
et dans l'acide chlorhydrique. Traitée par un excès de $SbCl^3$ elle
fournira sans doute le chlorure d'antimoniophényle.

**aromatiques et sur
arsines aromatiques;
A. REESE (1).**

triphénylphosphine en
ous dans l'éther, de
more. Le trichlorure
la triphénylarsine. La
réaction abandonne l'arsine

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2876.

Si dans la préparation de la triphénylstibine on n'emploie pas la bromobenzine en excès, on obtient les produits d'addition :



Ces produits d'addition, qui se produisent aussi directement, cristallisent avec une grande facilité.

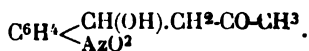
Le mode de préparation des combinaisons aromatiques ci-dessus permettra sans doute d'obtenir de même la triphénylbismuthine, la triphénylhorine, etc. Les auteurs ont constaté que l'on peut préparer par cette voie le mercure-diphényle.

ED. W.

Préparation de l'indigo par l'aldéhyde orthonitrobenzoïque ;
par MM. Ad. BAEYER et Viggo DREWSEN (1).

Lorsqu'à une solution d'aldéhyde orthonitrobenzoïque dans l'acétone on ajoute de l'eau jusqu'à commencement d'un trouble, puis un alcali étendu, il se produit d'abord une coloration jaune, puis verte et il se sépare ensuite de l'indigo. C'est l'étude de cette réaction remarquable qui fait l'objet du présent mémoire.

Aldéhyde orthonitrobenzoïque et acétone. — L'action de l'acide chlorhydrique sur le mélange donne un produit de condensation cristallisable en aiguilles, mais qui ne fournit pas d'indigo par l'action de la potasse. Voici comment il faut opérer pour obtenir le produit de condensation conduisant à l'indigo, c'est-à-dire le méthyle-ortho-nitro-β-phénylleactyle



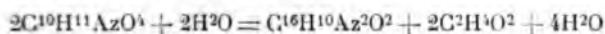
On dissout 1 partie de nitraldéhyde dans 7 parties d'acétone pure, étendue de son volume d'eau, puis on y verse goutte à goutte de la soude à 1 % jusqu'à légère réaction alcaline (environ 2^{es}, 5 pour 1^{re} d'aldéhyde nitrée). Après évaporation de l'acétone, le produit de condensation reste sous la forme d'une huile cristallisable brune. On le purifie par cristallisation dans l'éther, après avoir ajouté un peu de ligroïne à la solution étherée, pour précipiter les impuretés. Ce corps forme des cristaux confus, incolores ; le chloroforme l'abandonne en prismes volumineux, sans doute clinorhombiques. Soluble dans l'alcool, l'acétone, etc., il est insoluble dans la ligroïne ; il est soluble dans l'eau. L'eau

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2856.

bouillante le décompose. Il fond à 68-69°; i
mais en se décomposant en partie.

Ce produit de condensation résulte d'une simple s n molé-
culaire, comme cela a lieu pour l'aldol, tandis qu'avec l'aldéhyde
benzoïque non nitrée, il y a élimination d'eau et formation de
benzylidénacétone (l. 37, p. 510). Le produit nitré correspon-
dant, l'orthonitrobenzylidénacétone ou méthylorthonitrocinna-
myle se produit par déshydratation du méthylnitrophénylactyle.
Pour cela, on fait bouillir ce corps avec 2 parties d'anhydride
acétique jusqu'à ce qu'il ne fournisse plus d'indigo par l'action
de la soude; on distille l'anhydride et on fait cristalliser le résidu
dans l'éther. Ce composé, $C^{16}H^{11}AzO^3$ $CH=CH-COCH^3$, cristal-
lise en mamelons incolores d'aiguilles et fusibles
à 58-59°, insolubles dans la es dans l'éther,
la benzine, etc. Il est iden avec celui qu'on obtient par
nitration de la benzylidénacé in mélange nitrosulfurique
mais il est alors accompagné i paranitré.

Préparation de l'indigo. - dissout le produit de conden-
sation ci-dessus dans 150 pa au chaude et on y ajoute la
soude après refroidissement ndigo se fait rapidement.
On le lave à l'eau bouillante ralcool bouillant. Il paraît
être tout à fait pur. Le secondaire est l'acide acé-
tique. Sous l'influence de l'e $COCH^3$ du produit de
condensation fournit l'acide ae; le résidu de la molécule se
transforme en indigo en perdant de l'eau :



Le rendement en indigo est environ de 76 % du rendement
théorique.

Aldéhyde orthonitrobenzoïque et aldéhyde. — Il se forme,
sous l'influence d'un peu de baryte un produit de condensation
cristallin, qui fournit de l'indigo par l'action de la soude. Si l'on
emploie plus de baryte on obtient une bouillie d'aiguilles qui
offrent la composition d'un alcool orthonitrophényle-lactique.
Ces aiguilles fondent à 108-109° en se décomposant avec effe-
rescence $C^6H^4(AzO^2)CH(OH).CH^3.CH^3(OH)$.

Le premier produit de condensation, traité par Ag^2O , donne
un corps cristallisable dans l'éther en prismes clinorhombiques,
ne fournissant pas d'indigo par l'action de la soude. C'est sans
doute un acide nitro-β-phénylactique.

Aldéhyde orthonitrobenzoïque et acide pyruvique. — Une solution aqueuse de ces deux corps fournit de l'indigo en abondance par l'action de la soude. Ici encore, il y a formation d'un produit de condensation. Pour obtenir celui-ci, l'*acide ortho-nitrocinnamyle-formique* $C^6H^4(AzO^2).CH=CH.CO.CO^2H$, on traite la solution aqueuse, maintenue froide, par un courant de HCl ; après quelques jours, la solution se prend en une bouillie cristalline. Ce corps est soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans le chloroforme, peu soluble dans la benzine, insoluble dans la ligroïne; il est soluble dans l'eau bouillante. Il fond à $135-136^\circ$.

Traité par les alcalis, ce produit fournit de l'indigo et de l'acide oxalique.

ED. W.

Action du chloroforme et de l'iodoforme sur la quinoléine;
par M. O. RHOUSOPOULOS (1).

Le chloroforme et la quinoléine ne réagissent que faiblement l'un sur l'autre, même à haute température. Si l'on remplace le chloroforme par l'iodoforme, la réaction s'effectue rapidement.

L'auteur dissout 1 molécule d'iodoforme dans l'éther et mélange cette solution avec une dissolution étherée contenant 3 molécules de quinoléine. Dans ces conditions, il se forme au bout d'une heure environ de belles aiguilles transparentes et incolores. La composition du nouveau produit d'addition répond à la formule $C^{28}H^{22}Az^3I^3$; l'auteur l'envisage comme un dérivé du méthane $CH(C^9H^7AzI)^3$. Ce composé fond à 65° et n'est pas encore solidifié à 20° ; la fusion lui fait subir une décomposition partielle. Il est très soluble dans l'éther, la benzine, l'éther acétique, la ligroïne. Il est décomposé à froid par l'alcool, à chaud, par l'eau, les acides et les alcalis, en quinoléine et iodoforme. Il ne se dissout pas à froid dans l'eau, les alcalis et les acides. Traité par le chlorure d'argent, il ne lui cède pas son iode. W. α

Action de l'anhydride phtalique sur la quinoléine;
par M. C. TRAUB (2).

L'auteur a chauffé à 150° un mélange d'anhydride phtalique et de quinoléine en excès. Il a fait cristalliser le produit de la réaction dans l'acide acétique cristallisable, après avoir séparé l'excès de quinoléine; le composé obtenu a été repris par la benzine

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 202.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 297.

bouillante qui a laissé déposer de petites aiguilles dorées, groupées autour d'un même centre.

L'auteur donne au nouveau corps le nom de *quinophthalone*, et lui assigne la composition $C^{17}H^9AzO^2$. La *quino-phthalone* est presque insoluble dans l'eau froide ou bouillante, peu soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'huile légère de pétrole, très soluble dans la benzine, dans l'acide acétique cristallisable, dans l'acide sulfurique concentré. L'eau la précipite de cette dernière solution. L'hydrogène naissant est sans action sur elle; il en est de même d'une lessive de potasse bouillante. La fusion potassique la décompose avec formation de quinoléine et d'acide benzoïque. Elle fond à 235° (non corr.) et se sublime en fines aiguilles lorsqu'on la chauffe doucement. Elle forme des acides sulfo-conjugés que l'on sépare facilement au moyen des sels de baryum.

W. G.

Sur la cryptidine; par M. Albert LEEDS (1).

L'auteur a distillé par petites portions de la *xylidine-acroléine* et a obtenu une base possédant la composition de la cryptidine $C^{10}H^{11}Az$.

Cette base se présente sous la forme d'un liquide huileux bouillant à 270° .

Le *chlorhydrate* cristallise en belles tables minces et incolores. On peut le sublimer, mais il subit toujours une légère décomposition.

Le *chloroplatinate* constitue de petits cristaux jaunes solubles dans l'alcool; on peut le faire cristalliser dans l'eau sans le décomposer.

W. G.

Sur le pouvoir rotatoire de quelques sels de nicotine;

par M. P. SCHWEBEL (2).

Chlorhydrate de nicotine $C^{10}H^{14}Az^2.HCl(1)$. La formule suivante

$$[\alpha]_D = 51,50 - 0,7931q + 0,004238q^2$$

résume les expériences de l'auteur. Elle s'applique à des poids du sel compris entre $9^{sr},98$ et $42^{sr},8,q$ indiquant les proportions centésimales d'eau.

Acétate de nicotine $C^{10}H^{14}Az^2.C^2H^3O^2$:

$$[\alpha]_D = 49,680 - 0,6189q + 0,002512q^2$$

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 289.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2850.

Cette formule est relative à des poids du sel compris entre 4^{er},85 et 23 ^{er}.

Sulfate neutre de nicotine ($C^{10}H^{14}Az^2$)².SO⁴H² :

$$[\alpha]_D = 19,77 - 0,05911q$$

Cette formule s'applique à des poids du sel compris entre 9^{er},94 et 69^{er},44. W. OE.

Sur quelques nouveaux dérivés de l'hématéine et de la bréailléine;
par MM. J.-J. HUMMEL et A. G. PERKIN (1).

HÉMATÉINE.

La méthode suivante permet d'obtenir une assez grande quantité d'hématéine à l'état cristallisé.

On traite le bois de campêche par un peu d'eau chaude et on ajoute de l'ammoniaque à la solution refroidie; en y faisant passer un courant d'air, la combinaison ammoniacale d'hématoxyline est bientôt oxydée, et on obtient un précipité rouge pourpre d'hématéine ammoniacale qu'on filtre et qu'on presse. Pour isoler l'hématéine, on dissout le précipité dans l'eau bouillante (à raison d'un litre d'eau pour 40 gr. de précipité) et on ajoute à la solution de 30 à 160 gr. d'acide acétique, ($d=1,04$). On chauffe pendant quelque temps, s'il y a lieu, et on évapore la liqueur; par refroidissement, on obtient de petits cristaux d'hématéine, qu'on lave 3 à 4 fois avec de l'acide acétique et finalement avec de l'eau. L'hématéine ainsi préparée est anhydre et pure, si l'on a eu soin d'ajouter de l'acide acétique à la liqueur avant de séparer les cristaux; l'analyse répond exactement à la formule $C^{16}H^{12}O_6$.

L'hématéine est peu soluble dans les dissolvants ordinaires, mais se dissout parfaitement dans les alcalis concentrés avec de belles colorations; la coloration violette de la solution ammoniacale passe au brun par l'action de l'air.

Action de l'acide sulfurique concentré sur l'hématéine. — On sait que la galléine chauffée avec l'acide sulfurique concentré fournit une nouvelle matière colorante, la céruléine. L'hématéine est, au contraire, décomposée à chaud par l'acide sulfurique concentré.

Mais lorsqu'on dissout, à froid, l'hématéine dans l'acide sulfurique, on obtient une solution brun rougeâtre qui laisse bientôt déposer de brillants prismes jaunes. Lorsqu'on précipite cette

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2337.

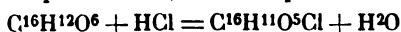
même solution par l'eau froide, on obtient un corps, de l'aspect de l'oxyde de fer, qui se dissout dans la soude caustique avec une coloration rouge (l'hématéine se dissout, au contraire, avec une coloration bleue).

Ce nouveau corps peut être isolé à l'état de pureté en ajoutant trois volumes environ d'acide acétique cristallisable chaud à la solution d'hématéine dans l'acide sulfurique; on obtient un précipité cristallin, dont la composition serait, d'après l'analyse, $C^{16}H^{11}O^5 \left. \begin{matrix} H \\ \end{matrix} \right\} SO^4$. Les auteurs nomment ce corps *sulfate d'isohématéine*. Il est insoluble dans les dissolvants ordinaires, un peu soluble dans l'acide acétique cristallisable. Il est un peu soluble dans l'ammoniaque; les dissolutions colorées dans l'ammoniaque ou la soude caustique virent encore plus rapidement au brun que les dissolutions de l'hématéine. Il teint en rouge le calicot mordancé avec les sels d'alumine.

Lorsqu'on lave le sulfate d'isohématéine avec de l'eau, de l'alcool ou un mélange des deux corps, il prend une coloration rougeâtre, il se transforme au bout de deux jours en cristaux doués d'un éclat métallique à la lumière incidente; ces cristaux, en forme de tables, ont une composition qui répond à la formule $(C^{16}H^{12}O^6)^2 C^{16}H^{11} \left. \begin{matrix} H \\ O^5 \end{matrix} \right\} SO^4$. Le sulfate d'isohématéine, qui perd si facilement une partie de son soufre, n'est pas un acide sulfonique et semble posséder les propriétés d'un éther. On ne peut pourtant réussir à lui enlever tout le soufre en le chauffant avec du carbonate de magnésium; il se forme du sulfate de magnésium, mais il reste finalement un produit qui teint le calicot comme le sulfate primitif.

Action de l'acide chlorhydrique sur l'hématéine. — Lorsqu'on chauffe l'hématéine en tubes scellés avec de l'acide chlorhydrique, à 100°, la coloration du mélange passe peu à peu au jaune sale. Au bout de quelques heures la réaction est terminée; on évapore à sec au bain-marie et on recueille ainsi une poudre cristalline douée d'un éclat métallique verdâtre; on la purifie en la dissolvant dans l'eau acidulée. Si l'on ajoute un grand excès d'acide chlorhydrique à la solution filtrée, il se forme un précipité jaune; on fait bouillir le tout jusqu'à dissolution, et l'on obtient par refroidissement de petits cristaux rouges qui renferment $C^8H^{11}O^5Cl$.

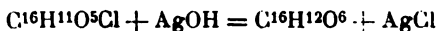
La réaction est quantitative, selon l'équation :



La solution aqueuse de l'*isohématéine-chlorhydrine* devient peu à peu très acide, au fur et à mesure que le corps perd son acide chlorhydrique et se décompose. Il est moins soluble dans l'alcool que dans l'eau et teint le calicot mordancé comme le sulfate.

L'*isohématéine-bromhydrine* se prépare comme le corps précédent, en chauffant l'hématéine avec l'acide bromhydrique ; elle se dissout dans les alcalis avec une coloration violette.

Isohématéine. — En ajoutant la quantité théorique d'oxyde d'argent à une solution aqueuse d'hématéine-chlorhydrine ou bromhydrine, la couleur orangée de la solution se fonce peu à peu. En concentrant le liquide au bain-marie et en l'évaporant finalement sur l'acide sulfurique, il reste une masse amorphe, douée d'un éclat métallique. Bien que ce corps n'ait pu être obtenu tout à fait exempt de chlore, les auteurs, en se basant sur la différence des réactions, le considèrent comme un *isomère* de l'hématéine, et le nomment *isohématéine*. Il se formerait d'après l'équation :



L'*isohématéine* teint, en effet, le calicot mordancé différemment de l'hématéine ; quant au reste, elle se distingue de l'hématéine par des colorations différentes de ses dissolutions dans les alcalis, le carbonate de sodium, l'ammoniaque, l'acétate de plomb.

BRÉSILÉINE.

Pour obtenir la brésiléine à l'état cristallisé, on emploie une méthode analogue à celle décrite pour préparer l'hématéine avec le bois de campêche ; seulement il est nécessaire de faire passer plus longtemps le courant d'air. On obtient ainsi de petits cristaux qui présentent sous le microscope l'aspect de tables rhombiques, et sont assez peu solubles dans l'eau chaude ; la solution est colorée en rose et fluorescente.

La solution de brésiléine dans les alcalis est colorée en rouge ; elle est plus stable que la solution d'hématéine, mais brunit pourtant peu à peu sous l'influence de l'oxygène de l'air.

La brésiléine cristallise avec une molécule d'eau. L'analyse du produit séché à 130° correspond à la formule $C^{16}H^{12}O^5$.

Action de l'acide sulfurique sur la brésiléine. — La brésiléine se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré ; la solution

laisse déposer au bout de quelque temps des aiguilles rhombiques jaunes. En précipitant la solution par l'eau, on obtient un corps jaune qu'on peut préparer à l'état cristallisé en additionnant cette même solution d'acide acétique cristallisable chaud. Ce nouveau corps est le sulfate d'isobrésiléine $C^{16}H^{11}O^4 \xrightarrow{H} SO^4$.

Il est peu soluble dans l'acide acétique bouillant, mais très soluble dans les alcalis ; la solution ammoniacale est colorée en rouge, la solution dans la soude caustique est légèrement bleuâtre. Toutes deux brunissent à l'air.

En traitant ce corps par l'alcool, on lui enlève de l'acide sulfurique, comme au dérivé correspondant de l'hématéine. Il reste des aiguilles rouges, dont la composition répond à la formule $C^{16}H^{12}O^5, 2 \left(C^{16}H^{11}O^4 \xrightarrow{H} SO^4 \right)$.

Ces deux dérivés de la brésiléine teignent le calicot mordancé en produisant des couleurs analogues à la garancine.

Acide de l'acide chlorhydrique sur la brésiléine. — On chauffe pendant environ dix heures à 100°, en tubes scellés, la brésiléine avec l'acide chlorhydrique ; la couleur du liquide passe également au jaune sale ; on évapore à sec, au bain-marie, le produit de la réaction, et on obtient une masse cristalline, dont l'analyse répond à la formule $C^{16}H^{11}O^4Cl$. L'isobrésiléine-chlorhydrine est soluble dans les alcalis ; la solution aqueuse renferme de l'acide libre.

Action de l'acide bromhydrique sur la brésiléine. — L'isobrésiléine-bromhydrine se prépare de la même façon que le dérivé précédent. Petits prismes de la formule $C^{16}H^{11}O^4Br$.

Les acides nitrique, oxalique, tartrique, semblent également fournir des combinaisons analogues.

Lorsqu'on chauffe l'hématéine à 120° avec l'anhydride phtalique, on obtient une nouvelle matière colorante.

Les nouvelles combinaisons de l'hématéine et de la brésiléine, sont des matières colorantes beaucoup plus intenses que le produit primitif, résistent beaucoup mieux au savon, et même à l'action du chlorure de chaux. Pendant la teinture, il arrive pourtant qu'une partie de l'acide étant mise en liberté, celui-ci attaque le mordant ; on obtient alors des tissus tachés.

Les dérivés de la brésiléine et de l'hématéine fournissant des nuances très voisines, les auteurs voient dans ce fait une confir-

mation de l'opinion de M. Liebermann sur l'analogie de ces corps. La facilité avec laquelle le chlore et le brome se substituent à l'oxhydyle, et le peu de stabilité des solutions aqueuses des dérivés formés tendent à prouver que l'oxhydyle est plutôt de nature alcoolique. Quant aux corps obtenus par l'action de l'oxyde d'argent sur ces dérivés, ce seraient des produits de polymérisation. Celle-ci se produit déjà pendant la décomposition du sulfate acide. On a vu qu'il se forme ainsi des corps contenant trois molécules de la matière colorante primitive.

Les auteurs rappellent, enfin, que la fluorescéine, l'hydroquinone-phthaléine, etc., fournissent également avec l'acide sulfurique des combinaisons d'une nature particulière, qui ressemblent sous plusieurs rapports aux combinaisons étudiées. Il n'est donc pas impossible que l'hématine ne soit une phthaléine.

H. G.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Sur les variations des propriétés du ferment nitrique par la culture artificielle; par M. R. WARINGTON (1).

Une solution de chlorure d'ammonium, en présence des éléments nutritifs nécessaires au ferment nitrique, et d'une faible quantité de terre fraîchement prise, donne naissance à une fermentation nitrique presque pure, pourvu que la solution soit suffisamment diluée (environ 80 milligrammes AzH^3Cl par litre), la température relativement basse (15°C) et la colonne liquide intérieure de 4 à 5 pouces anglais.

Si la solution est plus concentrée et la température notablement plus élevée, on constate la présence d'acide nitreux; si la hauteur liquide est néanmoins faible, il ne se forme que très peu d'acide nitreux; mais à une température de $25^\circ\text{--}35^\circ$ on ne peut guère éviter sa formation; le résultat final est toujours l'acide nitrique, dans tous les cas où l'on se sert du sel comme moyen d'ensemencement.

Si la solution de chlorure d'ammonium, ayant servi à la fermentation nitrique, est âgée de plusieurs mois et qu'elle soit employée comme mode d'ensemencement, il ne se forme que de l'acide nitreux qui, même après plusieurs années, ne se transforme pas en acide nitrique.

1) *Report of the British Association*, 1881.

Dans les solutions nitrées, on voit au bout de quelque temps apparaître à la surface une pellicule organique blanchâtre qui, dans des conditions favorables, se répand bientôt sur toute la surface; tous les nitrites se transforment alors en nitrates.

Le ferment nitré paraît ainsi exister sous trois états :

1° Ferment du sol qui change les sels ammoniacaux et les nitrites en nitrates ;

2° Ferment transformant les sels ammoniacaux en nitrites, mais incapables de changer ces derniers en nitrates ;

3° Fermentation superficielle oxydant les nitrites et les transformant en nitrates.

E. KAISER.

Recherches sur l'oxydation physiologique; par H. M. NENCKI
et M^{re} N. SIEBER (1).

Les auteurs ont observé que la glucose, les matières albuminoïdes, l'acide urique sont rapidement décomposés par les alcalis étendus à la température de l'incubation (t. 37, p. 217). Dans ces premières expériences l'oxygène avait libre accès, mais ce gaz n'est indispensable que pour l'acide urique; l'acide uroxyanique est, en effet, un produit d'oxydation de l'acide urique. Mais toutes les autres substances examinées par les auteurs absorbent à 35-40°, et en présence d'alcalis ou de carbonates alcalins, l'oxygène qu'on leur offre sous forme libre (*moléculaire*). Telles sont la glucose, l'albumine de l'œuf, les peptones, la fibrine, la gélatine, les liquides de l'ascite, d'une pleurésie purulente, le sérum sanguin, la tyrosine, la leucine, le glycocolle, la lécithine, etc. L'activité de cette absorption d'oxygène moléculaire dépend de la nature de la substance, de la concentration de la solution et de sa teneur en alcali, de la présence d'un alcali ou d'un carbonate alcalin. La quantité d'oxygène absorbé atteint un maximum déterminé, qui n'est pas dépassé par une action plus prolongée, même lorsque les produits engendrés sont susceptibles d'une oxydation ultérieure. Ainsi la dextrose n'absorbe que 14,7 % d'oxygène, l'acide urique 9 %, et les autres substances bien moins encore, souvent des traces seulement. La combustion par l'oxygène moléculaire n'est jamais complète dans ces conditions. Dans quelques cas des phénomènes d'hydratation accompagnent l'oxydation, mais celle-ci en est indépendante.

Dans les expériences faites avec des substances animales, on

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 26, p. 1 à 41.

pourrait être tenté d'attribuer la disparition d'oxygène à un commencement de putréfaction; les microbes de cet acte destructeur absorbent, en effet, très avidement l'oxygène libre. Il est donc nécessaire d'ajouter que les auteurs ont toujours empêché l'éclosion des germes, soit en faisant auparavant bouillir les liquides, soit en y ajoutant de fortes quantités d'acide salicylique ou de phénol. Dans toutes les expériences, ils se sont assurés à la fin par un examen microscopique, qu'aucun microbe visible n'existait dans le liquide (1).

Lorsque l'oxygène libre oxyde la glucose ou l'acide urique en liqueur alcaline, il ne se forme pas d'oxygène actif (*atomique O*); du moins de la benzine ajoutée préalablement au mélange n'est pas oxydée, et il ne se forme pas trace de phénol. On connaît les recherches de Hoppe-Seyler et de Traube sur la formation du phénol par oxydation de la benzine sous l'action de l'oxygène libre, en présence de palladium chargé d'hydrogène, de sodium, etc. Le chlorure cuivreux, en solution chlorhydrique, se montre tout particulièrement actif, d'après les expériences des auteurs.

Les oxydations par l'oxygène moléculaire s'accomplissent avec une extrême lenteur, surtout lorsque l'alcali est employé à l'état de carbonate et sous une dilution comparable à celle du sérum sanguin. Il en résulte que ces faits ne donnent aucunement l'explication des phénomènes d'oxydations énergiques et si rapides, qui s'accomplissent dans le protoplasme des cellules, et dont l'oxygène moléculaire (O^2), fourni par la dissociation de l'oxyhémoglobine, est l'agent.

Dans une deuxième partie de leur mémoire, les auteurs ont été amenés à étudier d'un peu plus près le pouvoir oxydant de l'économie humaine, dans un cas de diabète grave (variété *acétonémie*). Il s'agissait d'une jeune fille qui, par 24 heures, excréta de 400 à 600 grammes de glucose. Eh bien, malgré cette énorme quantité de substance facilement oxydable qui échappait journellement à l'oxydation intraorganique, l'organisme d'un diabétique est encore capable de brûler des matières étrangères, absolument comme l'organisme sain. Ainsi, 20 grammes de citrate neutre de sodium ou de lactate de sodium que l'on don-

(1) Il est à regretter que les auteurs n'aient pas effectué la stérilisation à une température supérieure à celle de l'ébullition; M. Pasteur ayant montré qu'en liqueur alcaline, ce qui est le cas ici, beaucoup de germes résistent 100°. Leurs expériences auraient gagné en portée.

nait à la malade étaient complètement brûlés, l'urine ne contenant ni acide citrique, ni acide lactique; après injection de benzine, l'urine renfermait une très notable proportion de phénol. Le fait de l'oxydation facile d'une si forte quantité d'acide lactique est particulièrement intéressant, notamment si l'on en rapproche cet autre fait de la transformation aisée de la glucose en acide lactique. On pourrait être tenté d'en conclure que l'organisme du glycosurique ne possède plus le pouvoir d'opérer cette transformation.

A. H.

Sur la présence de l'acide lactique dans l'urine dans les maladies et sur les oxydations intraorganiques dans la leucocythémie;

par M. M. NENCKI et M^{lle} N. SIEBER (1).

Le fait observé par les auteurs (voir le mémoire précédent), à savoir que l'organisme de l'homme sain ou glycosurique brûle complètement et aisément l'acide lactique, même lorsqu'il est introduit par dose massive de 20 grammes de lactate sodique par 24 heures, est en contradiction avec cette indication d'un grand nombre d'observateurs, que l'urine de l'homme sain contient de l'acide lactique. Or, les auteurs montrent, par un examen critique des publications sur ce sujet, qu'à part deux cas (empoisonnement aigu par le phosphore, trichinose), dans lesquels l'acide lactique a été isolé de l'urine et analysé sous forme de sel de zinc, il n'existe aucun fait probant qui démontre la présence de l'acide lactique dans l'urine de l'homme.

Même dans un cas grave de leucocythémie chez une jeune femme, dans lequel l'augmentation de l'acide urique (1 gramme par 24 heures) accusait un notable ralentissement des combustions organiques, les auteurs ne purent trouver trace d'acide lactique dans l'urine. La malade, au contraire, brûlait l'acide lactique introduit sous la forme de 20 grammes de lactate de sodium par 24 heures (2 doses de 10 grammes); l'urine devenait rapidement alcaline et gardait cette réaction pendant une trentaine d'heures, mais elle ne contenait pas d'acide lactique. De la benzine donnée à cette malade, à la dose de 2 à 6 grammes par 24 heures, était aussi oxydée et transformée partiellement en phénol; mais, à en juger par la faible quantité de phénol excrétée par les urines après cette ingestion (0,12 à 0^{gr},17 de phénol), cette oxydation était beaucoup moins active qu'à l'état normal.

A. H.

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 26, p. 41.

Sur l'uroroséine, nouvelle matière colorante de l'urine;
par M. NENCKI et M^{me} N. SIEBER (1).

Cette matière, qui est décelée par une coloration rose que prennent les urines, au bout de 1 à 3 minutes après addition d'acide chlorhydrique pur ou d'acide sulfurique étendu, n'a pas été rencontrée dans l'urine normale, mais dans environ 10 % des urines pathologiques examinées par les auteurs. Elle a été trouvée dans les maladies les plus diverses, diabète sucré, chlorose, ostéomalacie, néphrite, fièvre typhoïde, carcinome de l'œsophage, pérityphlite, etc. Le régime ne paraît pas influencer sur son apparition; chez un même malade, elle peut faire défaut pendant quelques jours et se montrer ensuite de nouveau.

La recherche de cette matière colorante, à laquelle les auteurs donnent le nom d'*uroroséine* est très simple. A 50 ou 100^{cc} d'urine, on ajoute de 5 à 10^{cc} d'acide sulfurique à 25 0/0, et quelques centimètres cubes d'alcool amylique; après une agitation ménagée, pour empêcher la formation d'une émulsion, l'alcool a dissous l'uroroséine, facile à reconnaître à sa belle couleur rouge et par une bande d'absorption entre D et E, plus près de la première ligne (longueur d'onde du milieu, 557). Les solutions concentrées ne laissent passer que les radiations rouges et orangées. L'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone n'enlèvent pas l'uroroséine à l'urine.

Les alcalis, l'ammoniaque et les carbonates alcalins décolorent la solution d'uroroséine; les acides reproduisent la coloration. La poudre de zinc, agitée avec une solution acide, la décolore également; à l'air, le liquide se teinte de nouveau. L'uroroséine est instable et se rapproche par cette propriété du rouge rétinien; l'urine colorée en rose par l'addition d'un acide se décolore spontanément au bout de quelques heures; les solutions alcooliques ou aqueuses étant évaporées ne laissent qu'une matière brune et résineuse. En opérant comme il suit, on peut cependant préparer une solution qui se conserve pendant quelques semaines: de 1 à 3 litres d'urine sont concentrés rapidement au bain-marie, dans des capsules plates; lorsque l'évaporation est arrivée à moitié, on laisse refroidir vers 30°, on ajoute de l'acide chlorhydrique et l'on fixe la matière colorante sur de la laine décreusée, après avoir ajouté au besoin de l'acétate de sodium. La laine

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 26, p. 333.

soigneusement lavée à l'eau, séchée à l'air et mis au bain-marie avec de l'alcool absolu contenant un peu d'acide sulfurique, lui cède la couleur, et la solution obtenue est la plus pure et la plus stable que les auteurs aient obtenue.

Par la nuance de ses teintes et par son spectre d'absorption, l'uroroseïne ressemble à la fuchsine acide (acide sulfoné de la rosaniline) mais sa faible stabilité la distingue nettement de cette matière. Ajoutons que le vin pris par les malades ne contenait pas de fuchsine.

A. H.

Recherches sur la genèse des ptomaïnes; par MM. E. PATERNO et P. SPICA (1).

Les auteurs ont examiné les produits physiologiques, pour tâcher d'en isoler des principes expérimenté avec du sang et de l'albumine d'arrivés aux conclusions suivantes :

Les liquides animaux à l'origine contiennent des substances semblables aux loïdes cadavériques, même avant qu'il y ait eu putréfaction.

Il est possible que par la décomposition il se forme de nouvelles quantités de ces produits; et l'élément élevé jusqu'ici se trouve fortement ébranlé par ces réactions sont d'ailleurs en parfaite concordance avec celle de l'urine, qui a reconnu entre autres, que l'urine contient des principes présentant les réactions générales des ptomaïnes.

G. DE B.

Faits pour servir à l'histoire des produits basiques de la putréfaction; par M. M. NENCKI (2).

MM. A. Gautier et A. Etard ont trouvé, parmi les bases formées par la putréfaction des matières animales, deux bases volatiles, auxquelles ils attribuent les formules $C^9H^{13}Az$ et $C^8H^{13}Az$; la dernière serait isomérique avec l'hydrocollidine de MM. Cahours et Etard (*Compt. rend.*, t. 55, p. 1601). L'auteur fait remarquer qu'il a déjà isolé cette dernière base des produits de putréfaction de la gélatine, sous l'influence du pancréas (*Über die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas* von M. Nencki, Bern 1876), mais que, d'après l'analyse du chloroplatinate, il lui a attribué la formule $C^8H^{14}Az$, moins riche en hydrogène, ce qui en ferait un isomère de la collidine. Au-

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 12, p. 63.

(2) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 26, p. 47.

jourd'hui encore il maintient cette formule, mais loin de la rapprocher des bases pyridiques, il la fait dériver d'un hydrocarbure aromatique, par introduction du groupe AzH^2 dans la chaîne latérale ($C^6H^5-CH.AzH^2-CH^3$).

A. H.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur un nouvel emploi de l'électrolyse dans la teinture et dans l'impression; par M. Fr. GOPPELSROEDER (1).

L'étoffe est placée entre deux plaques conductrices, reliées chacune à un pôle d'une source quelconque d'électricité. L'une est imprégnée de la matière colorable, délayée dans un épaississant, l'autre porte en relief le dessin à reproduire.

Sous l'influence de l'oxygène électrolytique, le noir d'aniline se forme aux points où le courant peut passer.

Pour faire des enlevages, on remplace, dans le même dispositif, la couleur par un sel susceptible de dégager du chlore, de l'acide azotique ou un rongeur quelconque.

Si, au contraire, on prend un sel dont la base puisse servir de mordant, on peut produire de nouvelles couleurs aux endroits rongés.

Les deux effets peuvent être combinés : prenons, par exemple, un tissu teint en rouge turc ou en indigo, imprégné de chlorhydrate d'aniline; sous l'influence du courant, l'oxygène détruira la première couleur et, en même temps, formera du noir d'aniline.

Enfin, on peut, à l'aide du courant, empêcher l'oxydation des couleurs (électrode négative) pendant l'impression, précipiter sur la fibre certains métaux, monter les cuves d'indigo, etc., etc.

P. A.

Effet des hypochlorites et des chlorates en teinture; par M. J. PERSOZ.

Nous trouvons, dans une lettre adressée par M. J. Persoz à M. G. Witz (2), des renseignements très intéressants sur le rôle que jouent en teinture les hypochlorites et les chlorates.

M. Persoz commence par rappeler la méthode suivie par

(1) *Comptes rendus*, t. 95, p. 239, 1882.

(2) *Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, 1882.

quelques teinturiers en chiffons, pour mordancer en des tissus constitués de fibres mélangées. Ils ont fait des passages alternatifs en nitrosulfate de fer et en émulsion de chaux à tiède. Ce dernier composé ne sert pas à peroxyder le sel de fer qui est déjà au maximum. Il agit d'abord par sa réaction alcaline, mais aussi par le chlore ou l'acide hypochloreux, qu'il abandonne en présence des fibres textiles, les prédisposant mieux ainsi à se mordancer, car l'oxyde de fer se trouve fixé d'une manière plus parfaite que par l'emploi d'un alcali ou d'un carbonate.

Poursuivant cet ordre d'idées, l'auteur ajoute que M. Persoz père, dans son cours du Conservatoire, préconisait une méthode spéciale pour fixer l'oxyde de fer simultanément, sur un mélange de diverses fibres végétales et minérales, qui ne sont pas douées des mêmes affinités, à l'égard des oxydes métalliques.

Cette méthode consiste à séparer séparément des quantités équivalentes de chlorate de potassium et de sulfate ferreux, et à les réunir à froid dans un mélange tendu pour y manœuvrer ensuite les tissus. On peut admettre qu'il y a, dans ce cas, formation de sulfate de potassium et de chlorate ferreux. Or, par l'élévation de la température, ce dernier sel se détruit en abandonnant du peroxyde de fer qui se fixe sur les fibres, et des composés oxygénés du potassium qui jouent un rôle semblable à celui de l'acide hypochloreux ci-dessus, en facilitant singulièrement le mordantage.

L'expérience se faisait au cours, sur un tissu mixte dont la trame était formée des textiles les plus variés : soie, laine, poil de chèvre, coton, lin, chanvre, etc. En teignant ensuite avec du campêche, on arrivait à une nuance uniforme.

M. Persoz a reconnu que cette réaction s'appliquait également au mordantage de l'amidon et de la fécule, et voici le procédé qu'il indique comme pouvant servir à teindre ces matières en bleu de Prusse.

On dissout séparément dans l'eau froide ou tiède 5 parties de chlorate de potassium et 7 parties de sulfate de fer. D'autre part, on délaie dans l'eau 15 parties de fécule (pour un bleu moyen ; plus ou moins, suivant la nuance) et on réunit le tout dans une capsule, avec assez d'eau pour faire 400 parties de ce liquide. On commence à froid et on chauffe tout doucement jusqu'à 55°, en remuant bien. Quand la fécule paraît suffisamment colorée,

on arrête l'opération; on laisse déposer et on lave par décantation. On teint la fécule mordancée avec une solution très étendue, renfermant 2 parties de ferrocyanure de potassium pour 1 partie d'acide sulfurique à 66°B, en opérant à froid ou mieux en liqueur tiède. Quand la fécule est saturée du réactif, on la laisse déposer et on la lave encore par décantation. L'examen microscopique montre que la fécule est teinte régulièrement et qu'elle a conservé ses formes caractéristiques. On peut même pratiquer la teinture à froid sous le champ du microscope. L'amidon fournit les mêmes résultats, mais, paraît-il, avec un peu moins d'intensité.

Il est probable que les sels d'alumine, de chrome, etc. donneraient des effets similaires comme mordants, et qu'on pourrait de même teindre la fécule ainsi mordancée avec le campêche, l'alizarine, les astringents, pour obtenir des nuances variées.

A. P.

Recherche du gaz d'éclairage; par M. C. von THAN (1).

L'auteur a observé que les mélanges d'air et de gaz d'éclairage ne sont explosifs que lorsqu'ils renferment une proportion de gaz comprise entre 10 et 25 %. Il a imaginé deux appareils, le diffusomètre et le diffusioscope, permettant de déterminer par une simple lecture : le premier, la proportion du gaz d'éclairage contenu dans l'air d'une chambre; le second, le point exact d'une conduite où s'est produite une fuite de gaz. Nous devons renvoyer au mémoire original pour la description de ces appareils, qui serait peu intelligible sans le secours d'une figure. AD. F.

Brevets anglais.

1586. — *Conservation des substances alimentaires.* — M. G. MANDER ALLENDER, 31, St-Petersburgh Place, Bayswater (Middlesex); 12 avril 1881. — On ajoute aux matières alimentaires tant solides que liquides, destinées à être conservées, une solution d'acide phosphorique. Pour la conservation de la viande, on peut injecter cette solution. Dans certains cas, il peut être avantageux d'ajouter l'acide phosphorique à l'état solide.

La fermentation de la bière ou celle d'autres liquides peut être arrêtée par l'addition d'acide phosphorique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2790.

2182. — *Traitement des minerais et des substances renfermant de l'antimoine, dans le but d'obtenir de l'antimoine métallique et autres produits.* — MM. J. HARGREAVES et TH. ROBINSON, à Widnes (Lancaster); 19 mai 1881. — On dissout le minerai sulfuré dans de l'acide chlorhydrique (densité 1,11 à 1,20). Les métaux renfermés dans la solution sont ensuite précipités systématiquement dans l'ordre suivant :

L'or, l'argent et le mercure en filtrant la solution sur de l'antimoine métallique finement divisé;

Le plomb, par addition d'acide sulfurique;

Le bismuth et le cuivre par addition avec du plomb métallique finement divisé;

L'antimoine est ensuite précipité par le moyen du fer métallique;

Enfin le cadmium et l'étain sont précipités par du zinc.

L'antimoine précipité est comprimé sous la presse hydraulique.

En opérant la dissolution dans un vase clos, on peut recueillir l'hydrogène sulfuré sans dégagement.

2113. — *Fabrication de la soude.* — M. ER. SOLVAY, à Bruxelles (Belgique); 14 mai 1881. — Cette invention est relative à la préparation de la soude par le procédé ammoniacal. Dans ce procédé, la calcination du bicarbonate de soude est assez difficile parce que ce corps est mauvais conducteur de la chaleur et qu'il tend à devenir pâteux.

Pour obvier à ce dernier inconvénient, l'inventeur mélange le bicarbonate à décomposer avec du carbonate de soude (provenant d'une fabrication antérieure). D'un autre côté, pour assurer la décomposition complète du bicarbonate, on a un four dans lequel la matière est constamment remuée.

2017. — *Fabrication de la soude.* — M. ER. SOLVAY, à Bruxelles; 9 mai 1881. — Le perfectionnement dont fait mention ce brevet est relatif à l'addition de carbonate de soude destiné à faciliter la décomposition du bicarbonate. Il est relaté dans le brevet précédent.

2391. — *Traitement des phosphates de chaux naturels.* — M. ER. SOLVAY, à Bruxelles (Belgique); 31 mai 1881. — Cette invention a pour objet l'application de phosphates de chaux naturels, riches en carbonate de chaux, à la fabrication de la soude et de la potasse par le procédé à l'ammoniaque. On emploie ce phospho-

pour décomposer le chlorhydrate d'ammoniaque produit dans la fabrication de la soude (procédé Solvay), et obtenir ensuite un résidu de phosphate calcaire presque complètement débarrassé de l'excédent de chaux que le minerai renfermait.

Mode opératoire. — On pulvérise le phosphate; on le lessive pour entraîner les particules les plus légères de carbonate de chaux; on calcine pour chasser l'acide carbonique; et on emploie la matière obtenue à la régénération de l'ammoniaque du chlorhydrate. (On peut éviter cette calcination et régénérer alors l'ammoniaque à l'état de carbonate). On dissout dans l'eau le chlorure de calcium formé et il reste comme résidu le phosphate tribasique insoluble. Pour que la transformation du carbonate de chaux en chlorure de calcium soit aussi complète que possible, on fait le traitement systématiquement; le phosphate le plus riche servant à décomposer les solutions ammoniacales les moins concentrées et le liquide passant au contraire sur un phosphate contenant une quantité de chaux de plus en plus grande. (On réalise cette condition en plaçant le phosphate dans un cylindre vertical que le liquide traverse.)

3712. — *Fabrication de l'ammoniaque.* — M. FR. TWINCH, à Paris; représenté par M. CH.-D. ABEL, 28, Southampton Buildings, Chancery Lane (Middlesex); 25 août 1881. — L'inventeur se propose de fabriquer l'ammoniaque d'une manière continue en combinant les deux gaz azote et hydrogène, à l'état naissant. Le bioxyde d'azote, s'emparant de l'oxygène de l'air, met l'azote de celui-ci en liberté. L'hydrogène est produit par l'action des alcalis sur le zinc.

Le zinc, présentant la plus grande surface possible, peut être accouplé avec le cuivre. On le place dans un cylindre de fer vertical entouré d'un courant de vapeur surchauffée, et on fait arriver à la partie supérieure, au moyen de tuyaux, de la vapeur d'eau et de l'air, du bioxyde d'azote, et une solution de soude caustique. On règle l'introduction de ces différentes matières en faisant l'examen chimique des gaz qui s'échappent de l'appareil. La quantité de bioxyde d'azote doit être juste suffisante pour enlever l'oxygène de l'air.

Le Gérant: G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 11 MAI 1883.

Présidence de M. Lauth.

La Société reçoit :

Bulletin de la Société minéralogique de France (4 fasc.).*Comptes rendus de l'Académie des Sciences de New-York* (3 fasc.)*Un mémoire de J.-V Mallet sur la détermination des matières organiques dans l'eau potable.**Mémoires de la Société de médecine de Nancy.*

M. NAUDIN rend compte des perfectionnements notables apportés à son procédé de désinfection des alcools mauvais goût par électrolyse des flegmes, exposé en détail dans le *Bulletin de la Société chimique* (t. 30, 1881, p. 273). Il décrit l'agencement nouveau de sa pile zinc-cuivre et donne la description d'un appareil électrolyseur à électrodes de cuivre. Ces descriptions sont suivies d'un aperçu sur l'application de ce procédé aux flegmes de topinambour et d'un tableau sur les rendements industriels de la méthode.

M. LE PRÉSIDENT donne lecture d'une lettre de M. LUNGE dans laquelle on propose d'arriver à une entente sur une manière commune et internationale d'exprimer les résultats des analyses ou de la marche d'une fabrication. Après une courte discussion à laquelle prennent part MM. LAUTH, FRIEDEL, HENNINGER et MILLOT, la Société décide qu'il n'y a pas lieu pour elle d'intervenir.

M. HENNINGER a continué l'étude de l'action de l'acide formique sur l'érythrite, il rappelle que cette réaction donne naissance à différents éthers qu'il a déjà décrits il y a plusieurs années. Parmi les nouveaux produits qu'il a obtenus, il signale le dihydrofurfurane C^4H^6O , l'aldéhyde crotonique C^4H^6O , et un anhydride de l'érythrite $C^4H^8O^3$.

M. HENNINGER décrit ce composé. Le résidu de l'action de l'acide formique sur l'érythrite est formé de deux produits dont le plus important est une tétraformine. M. HENNINGER a cherché à élucider la constitution du furfurane C^4H^4O ; ce composé ne donne aucun dérivé d'addition. M. HENNINGER a obtenu un dérivé de

substitution $C^4H^2Br^2O$ dont il indique les propriétés et les réactions principales.

M. CH. CLOEZ a préparé l'acétone pentachlorée décrite par MM. S. CLOEZ et PLANTAMOUR, en faisant agir le chlore soit sur l'acide citrique chauffé à 100° , soit sur l'acétone exposée au soleil. Cette acétone bout à 192° et donne, en présence de l'ammoniaque, de la dichloracétamide et du chloroforme. L'action du chlore au soleil sur la dichloracétone symétrique fournit une acétone pentachlorée bouillant à 185° et donnant, sous l'influence de l'ammoniaque, de la trichloracétamide sans traces de chloroforme. Ce fait semblerait montrer que les groupes méthyle de l'acétone $CH^3-CO-CH^3$ ne jouent pas le même rôle chimique.

MM. FRIEDEL et SARASIN ont obtenu, en chauffant dans leur appareil, à une température supérieure à 400° , une solution de silicate de sodium avec du silicate d'aluminium précipité, de l'albite cristallisée. Cette albite a les caractères cristallographiques et optiques de l'albite naturelle. La composition a été trouvée très voisine de celle exigée par la théorie. Lorsqu'on emploie un peu moins de silice, on obtient de l'analcite en jolis cristaux. Dans les deux cas, toute la matière est cristallisée, contrairement à ce qui a lieu dans la production de l'orthose par le même procédé.

M. OECHSNER présente un mémoire de M. WALTHER SPRING, relatif à la formation de combinaisons métalliques par l'action de la pression seule sur les éléments constituants.

M. FRIEDEL, à l'occasion d'un mémoire antérieur de M. W. SPRING, dans lequel ce savant annonçait avoir fait cristalliser par simple pression des matières amorphes, annonce à la Société qu'il a répété plusieurs de ces expériences avec les appareils puissants mis à sa disposition par la Compagnie P. L. M. sans avoir jamais observé trace de cristallisation. Le sulfure de plomb et celui de zinc se sont agglomérés, mais sont restés tout à fait amorphes sous une pression montant jusqu'à 10,000 kilogrammes par centimètre carré.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Désinfection des alcools mauvais goût par électrolyse des flegmes; par M. Laurent NAUDIN.

Dans un mémoire présenté à la Société chimique en 1881 (1) nous avons exposé notre nouvelle méthode industrielle de dé-

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 36, p. 273.

sinfection des alcools mauvais goût par électrolyse des flegmes, au moyen de la pile zinc-cuivre et des machines dynamo-électriques

Depuis cette époque, nous avons eu l'occasion d'apporter à l'agencement des appareils électro-chimiques d'importantes modifications dont la description fera l'objet de la présente note. Nous compléterons également nos premières indications sur les rendements par des chiffres désormais consacrés par une longue pratique dans la même usine (1).

Pile zinc-cuivre. — Nous avions, tout d'abord, proposé l'emploi du zinc en rognures; les inconvénients. En effet, les rognures opérées par le poids même du calcul des liquides, et, de difficultés insurmontables.

Aussi, avons-nous substitué les lames droites et lames ondulées au zinc en rognures. Les lames ondulées ont l'avantage de ne pas se déformer sous l'action du nettoyage deviennent alors

Ainsi que l'indique la fig. 1, la cuve en bois ou en tôle P les lames ondulées b, b', b''....

les lames droites a, a', a''... Ces lames sont préalablement découpées, d'abord avec une solution faible de soude caustique pour enlever toute trace de matière grasse provenant du laminage, puis avec de l'acide chlorhydrique. On lave enfin à l'eau ordinaire.

Pour faciliter l'issue du gaz hydrogène produit pendant la réaction, on a soin de percer quelques trous sur les lames droites et les lames ondulées et de déplacer le premier rang inférieur suivant une pente de quelques millimètres par rapport au fond de la cuve P.

Une pile cubique de 150 hectolitres comprend 105 rangs de feuilles de zinc plates et ondulées n° 16 dont le poids total est de 6,200 kilog. (3). La surface hydrogénante développée égale

(1) Usine de M. Boulet à Bapaume-lès-Rouen.

(2) Le zinc à toiture droit ou ondulé se trouve couramment dans l'industrie. Ce métal étant découpé en lames rectangulaires, il convient, pour simplifier toute main-d'œuvre inutile, de donner à la cuve P la forme cubique ou parallélépipédique.

(3) La feuille de zinc n° 16 a une épaisseur de 0.001 et chaque feuille présente un rayon de 0.033; il s'en suit que deux feuilles ondulées l'une de l'autre de 0.036 à 0.040 environ.

1,800 mètres carrés, soit 12 mètres carrés par hectolitre de flegmes à 50-60° Gay-Lussac.

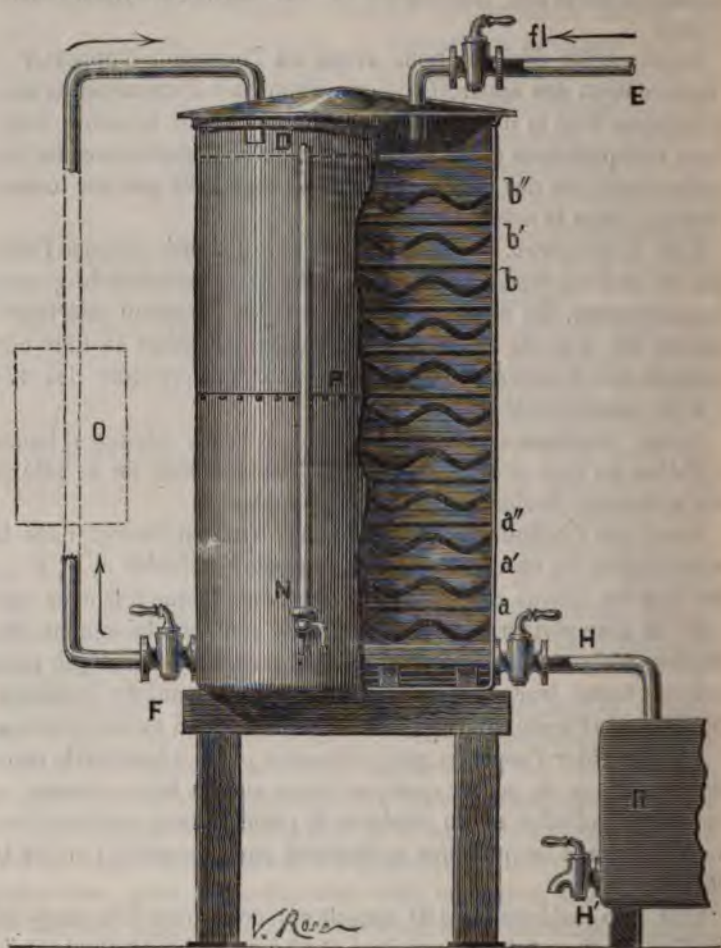


Fig. 1

Les flegmes bruts arrivent dans le sens de la flèche par le tube supérieur E et, après une suffisante hydrogénation, sont vidés par le tube inférieur H dans un réservoir R, d'où, à l'aide d'une pompe, on les envoie au rectificateur.

L'hydrogène engendré pendant l'électrolyse se dégage par une ouverture placée sur le couvercle de la pile.

Par mesure de précaution, on peut forcer l'hydrogène saturé de vapeurs alcooliques à travers un petit serpentin refroidi; l'alcool liquéfié retourne à la pile (1).

Afin d'assurer une complète hydrogénation de toutes les parties infectes des flegmes, on fait vers le milieu du temps affecté à l'opération, circuler le liquide de bas en haut au moyen de la pompe O (2).

Le niveau N indique la hauteur du liquide dans la cuve P.

Formation du couple zinc-cuivre. — Le zinc aménagé, la première opération consiste à former le couple. Pour cela, par la pompe O, on introduit dans la pile une solution de sulfate de cuivre de manière à remplir cette dernière complètement.

L'adhérence du cuivre sur le zinc est essentielle au bon fonctionnement du couple. Cette adhérence s'obtient si l'on observe les conditions suivantes :

1° Se servir de flegmes à 40° Gay-Lussac, et non d'eau comme véhicule du sel de cuivre.

2° Opérer la sulfatation par 5 solutions successives à 1/2 0/0 représentant 20 kilog. de sulfate de cuivre pour 100 mètres cubes de zinc développé (y compris les deux faces de la lame) soit au total 360 kilog. de sulfate pour une pile de 150 hectolitres de capacité.

3° Ne point dépasser une température de 30°-35° pendant la sulfatation.

Nous avons reconnu que la présence de l'alcool retardait notablement la précipitation du cuivre sur le zinc; ce qui explique le choix des flegmes pour donner plus d'adhérence au dépôt métallique.

En outre, la faible teneur des solutions et la basse température (+ 30°) imposées, complètent l'ensemble des dispositions à prendre pour former convenablement le couple. Chaque cuivrage dure 24 heures; il faut donc 5 jours pour constituer la pile. Le dépôt de cuivre régulièrement fait est brun chocolat, assez adhérent au début; cette adhérence est achevée au bout de 15 jours de fonctionnement si la température du liquide alcoolique n'excède pas 30°-35°.

La température a une influence marquée sur la rapidité et la

(1) A la température moyenne de 15° la quantité d'alcool entraîné mécaniquement est insignifiante.

(2) Après 24 heures de contact si l'hydrogénation doit durer 48 heures.

continuité de la réaction. Ainsi au-dessous de $+5^{\circ}$, la pile ne fonctionne plus ; au dessus de $+35^{\circ}$ la réaction devient tumultueuse, le cuivre se soulève et perd toute adhérence avec le zinc ; on doit recommencer la série des sulfatations. Il convient donc de placer la pile dans un endroit couvert à l'abri des courants d'air chauds ou froids et surtout des coups de soleil.

Dans les conditions qui viennent d'être indiquées, ce séjour des flegmes sur le couple *électrogène* est au maximum de 48 heures et au minimum de 6 heures. Ce séjour dépend nécessairement du degré d'infection des flegmes, de la température à laquelle a lieu l'hydrogénation et de l'état d'entretien du couple. Cet entretien consiste à ajouter tous les huit jours quelques millièmes d'acide chlorhydrique à une cuvée de flegmes mis en œuvre (5 kilog. d'acide pour 150 hectolitres de flegmes) ; cette addition d'acide a pour but de dissoudre l'hydrate d'oxyde de zinc formé pendant l'électrolyse et disposé en une couche blanchâtre sur la surface du cuivre. Un couple en bon état doit avoir constamment une couleur brun-chocolat ; s'il blanchit, l'action hydrogénante se ralentit ; il faut recourir au lavage à l'acide chlorhydrique dilué.

Chaque traitement à l'acide est suivi d'une sulfatation en prenant toujours une cuvée de flegmes comme véhicule (5 kilogs de sulfate de cuivre pour 150 hectolitres de flegmes).

La pile n'exige pas d'autre entretien ; elle peut alors fonctionner régulièrement 18 mois et même 2 ans sans être renouvelée ni même nettoyée.

Nouvel électrolyseur. — L'hydrogénation terminée, les flegmes sont envoyés directement au rectificateur ou dans certains cas (1) soumis à l'électrolyse dans un appareil décrit il y a deux ans. Depuis, ce voltamètre a subi de notables changements. Nous donnons plus bas une description complète de ce nouveau dispositif.

L'électrolyseur (fig. 2) se compose d'un vase cylindrique en verre A, de 125 millimètres de diamètre sur 600 millimètres de hauteur, fermé à sa partie inférieure. Sur le bord rodé supérieur vient reposer un épais couvercle en ébonite faisant joint hermétique, avec le vase, à l'aide de boulons presseurs figurés sur le dessin. Ce couvercle isolant laisse passer le tube d'amenée B et le tube de sortie C des flegmes, puis les électrodes en cuivre ou en plomb EE' reliées par des connecteurs aux conducteurs métalli-

(1) Précisés dans notre premier mémoire ; les flegmes de betteraves par exemple.

ques de la planchette PP' où se fait la distribution du courant de la machine dynamo-électrique.

Au début les électrodes étaient en platine ; le prix élevé de ce

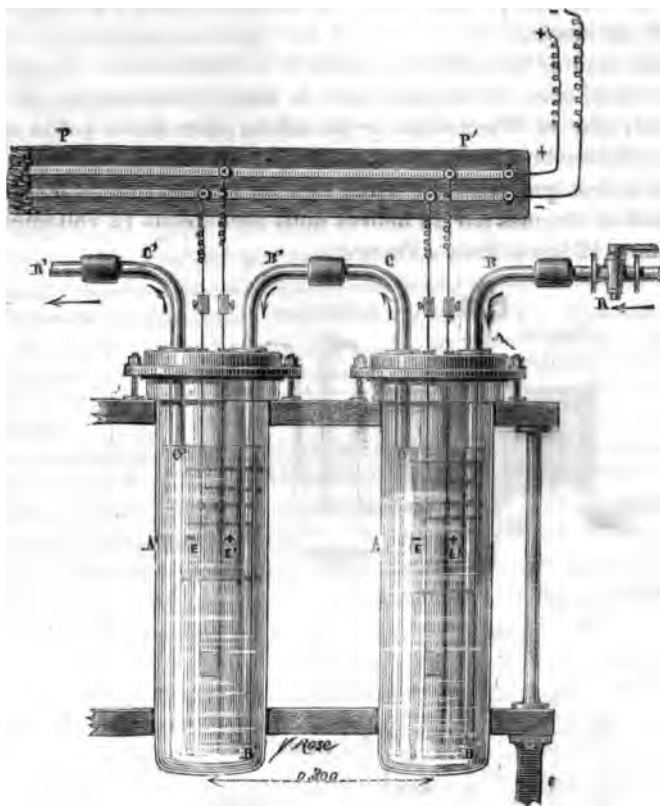


Fig. 2

métal nous en a fait rejeter l'emploi. Nous avons successivement essayé le plomb et le cuivre ; notre choix s'est arrêté sur ce dernier métal. Le plomb a été abandonné parce qu'il déposait, au fond des voltamètres, des boues nécessitant de fréquents nettoyages.

La description qui vient d'être donnée au sujet du vase A s'applique au vase A'. Le tube de sortie C du vase A se trouve nécessairement relié, par un tube en caoutchouc, au tube d'entrée B du vase A' et ainsi de suite.

Le nombre des voltamètres accouplés varie, bien entendu, avec

l'intensité de l'action électro-chimique à produire et la quantité de flegmes à désinfecter par 24 heures.

Le courant de flegmes indiqué par les flèches, est réglé à l'entrée de l'appareil par le robinet à cadran R donnant exactement le débit par heure.

Pour assurer une grande régularité à l'écoulement du liquide alcoolique, nous avons placé entre la cuve d'alimentation de l'électrolyseur et l'électrolyseur lui-même, une autre petite cuve dont le niveau est maintenu constant par un robinet automatique. Dans la pratique pour une usine mettant en mouvement 300 hectolitres de flegmes par 24 heures nous accouplons 12 voltamètres débitant 12 hectolitres à l'heure.

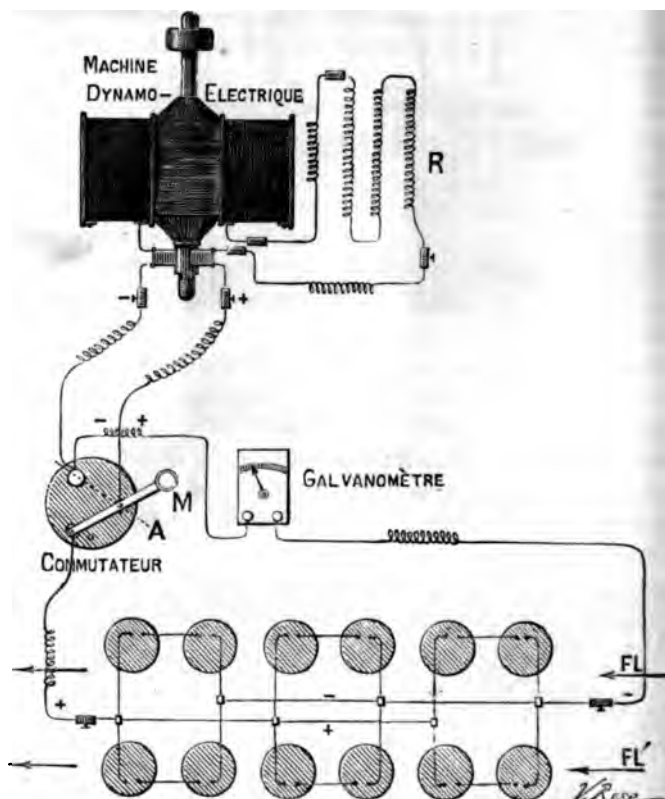


Fig. 3

L'action électrolytique (fig. 3) se gradue au moyen de fils de

sistance R intercalés entre la machine et la batterie d is.

L'intensité du courant, par conséquent le travail chimique produit est indiqué par un galvanomètre Marcel Deprez.

La figure 3 montre quel est le mode de couplage électrique adopté : les voltamètres sont en dérivation par groupe de deux en tension.

La manœuvre de l'appareil se fait très simplement. L'ouvrier chargé de la direction du travail règle, par le robinet R (fig. 2), le débit de flegmes acidulés, et l'intensité du courant par la longueur du fil de résistance R (fig. 3). Dans le tableau ci-dessous, nous donnons la marche normale de l'usine Boulet à Bapeaume-lès-Rouen où le procédé se trouve actuellement installé.

QUANTIFICATION par un chlorhydrate en volume	INTENSITÉ TOTALE du courant
3/10000	36,65 ampères

INTENSITÉ DU COURANT	RÉSISTANCE équivalente de chaque voltamètre
	9,3 ohms

La machine dynamo-électrique tourne à 1,200 tours à la minute et absorbe une force motrice de 4 chevaux-vapeur.

Application de la méthode aux pommes de topinambours, etc. etc.

— Nous l'avons déjà dit, l'application de notre nouvelle méthode à la betterave a présenté des résultats exceptionnels.

La cependant ne s'arrêtent point ces applications. Le topinambour, la pomme de terre, les châtaignes, les glands, les fèves et en général tous les féculents susceptibles de se transformer en sucre fermentescible, et peu ou point exploités en France, doivent appeler l'attention des cultivateurs et des propriétaires de terrains peu fertiles.

Les tubercules de topinambour, par exemple, fournissent des flegmes qui ne peuvent être rectifiés si l'on emploie les anciens procédés physico-chimiques. *L'hydrogénation suivie de l'électrolyse donne un alcool de qualité égale à celle de l'alcool de maïs.*

Or, le topinambour est une plante qui résiste aux froids hivernaux les plus intenses et aux sécheresses les plus grandes. En outre, ce tubercule n'est attaqué par aucun insecte ni aucune maladie.

Il se reproduit perpétuellement par des fumures à bon marché, dans les terrains les plus pauvres ; par exemple le sol des Landes.

Cette plante *alcooligène* présente cette particularité remarquable

de ne point contenir de fécule, mais de fournir directement un sucre fermentescible. La proportion du sucre révélée par l'analyse est considérable; elle s'élève à 15 0/0. Des essais industriels d'alcoolisation on donné un maximum de 7 0/0 d'alcool, rendement plus élevé que celui fourni par la betterave. Nous le répétons, cet alcool, traité par les rectificateurs ordinaires, est impotable; c'est un alcool *industriel* (1).

La valeur de ce produit hydrogéné et électrolysé devient égale à celle de l'alcool de maïs réputé le meilleur. En somme le résultat est identique à celui obtenu avec la betterave.

Rendements. — Toute question de chimie industrielle se double nécessairement d'une question économique; qu'on nous permette donc d'entrer dans quelques détails au sujet des alcools.

Il a été démontré, depuis longtemps, dans l'industrie des alcools

1° Qu'une quantité donnée d'alcool mauvais goût (flegmes bruts) doit subir 5 rectifications pour que les différents produits qui composent ce mélange (alcool bon goût, huiles, etc.) puissent être séparés et vendus suivant leur qualité respective.

2° Que la moyenne des rendements de premier jet, par le procédé ordinaire, ne dépasse pas 60 0/0.

3° Que la perte subie à la rectification, pour chaque opération s'élève à 4 0/0.

4° Que la quantité d'huiles essentielles (mélange des homologues de l'alcool éthylique), recueillie à la fin de la première rectification, égale en moyenne 3,5 0/0.

5° Que le prix d'une rectification peut être évaluée, en moyenne, à 4 francs l'hectolitre.

Ajoutons que, toutes choses étant égales, les rendements de premier jet *par le procédé à l'hydrogénation*, sont de 80 0/0.

Cela posé, nous établissons dans le tableau suivant la comparaison entre l'ancien procédé et le procédé à l'électrolyse tant au point de vue des pertes subies qu'à celui de l'économie résultant de l'emploi de la nouvelle méthode. Nous prendrons le cas le plus défavorable pour nous; celui des flegmes de maïs. Ce produit est, en effet, le moins mauvais parmi tous ceux fabriqués actuellement (2).

(1) On entend par alcool *industriel* un produit servant aux vernis, à l'extraction des matières colorantes etc... à l'exclusion de tout emploi comme alcool *d'alimentation*.

(2) Non compris les flegmes de riz; mais cette matière alcoogène est très peu travaillée en France.

En résumé du tableau précédent il résulte que :

Par l'ancien procédé :

1° Il faut rectifier successivement 149 ^h ,94 d'alcool à un prix moyen de traitement de 4 francs l'hectolitre	599 fr. 73
2° Perdre à l'évaporation 5 ^h ,99 à 100° à un prix moyen de 77 fr. 77 l'hectolitre	465 fr. 84
	1065 fr. 00

Pour obtenir :

1° En alcool bon goût. . .	89 ^h ,96
2° En alcool à reprendre .	0 ^h ,55
	90 ^h ,51

Soit pour frais de toutes sortes à l'hectolitre. $\frac{1065 \text{ fr. } 60}{90.51} = 11 \text{ fr. } 77$

Par le procédé de l'hydrogénation :

1° Il faut rectifier successivement 114 ^h ,50 d'alcool à un prix moyen de traitement de 4 francs l'hectolitre	458 fr. 00
2° Traiter par la pile et l'électrolyse 114 ^h ,50 à un prix de 0 fr. 40 l'hectolitre	45 fr. 84
3° Perdre à l'évaporation 4 ^h ,50 à 100° à un prix moyen de 77 fr. 77 l'hectolitre.	349 fr. 65
	853 fr. 45

Pour obtenir :

1° Alcool bon goût . .	91 ^h ,60
2° Alcool à reprendre.	0 ^h ,32
	91 ^h ,92

Soit pour frais de toutes sortes à l'hectolitre. $\frac{853 \text{ fr. } 45}{91.92} = 9 \text{ fr. } 28$

Soit donc, en faveur du nouveau procédé une différence de 2 fr. 40 c. par hectolitre d'alcool traité. Dans une usine où l'on traite par jour 150 hectolitres d'alcool à 100°, l'économie devient sensible ; elle s'élève à $150 \times 2 \text{ fr. } 49 \text{ c.} = 373 \text{ fr. } 50 \text{ c.}$ Ce chiffre est un minimum, car nous n'avons pas fait intervenir la plus-value que peut conquérir la qualité de l'alcool par l'adjonction de l'hydrogénation.

Note sur l'acétone pentachlorée ;
par M. CH. CLOËZ.

L'acétone pentachlorée $\text{C}^3\text{HCl}^5\text{O}$ se prépare en général dans les laboratoires par l'action du chlore naissant sur les acides quinique

citrique. — Le chlore est alors le plus souvent pur ou un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, mais cette préparation n'est pas sans inconvénient : il faut, en effet, laver l'acétone chlorée par des dissolutions alcalines qui la décomposent partiellement; en outre, lorsqu'on vient à la distiller, quelque bien lavée qu'elle soit, il se produit souvent des explosions dangereuses dues probablement au mélange de l'acétone avec des traces d'acides oxygénés du chlore non décomposés par les lavages alcalins.

J'ai réussi à préparer facilement l'acétone pentachlorée par deux méthodes bien distinctes : 1° par l'action du chlore sur une dissolution d'acide citrique (Acide=100. eau=150) chauffée à la température d'ébullition de l'eau.

L'acide citrique coulait goutte à goutte sur de la pierre ponce placée dans une allonge de verre rempli d'eau bouillante par un manchon de caoutchouc.

Cette allonge communiquait avec un flacon bitubulé dont la seconde tubulure livrait passage au chlore. Ce gaz cheminant verticalement à travers la solution citrique et se rendant à la partie supérieure de l'allonge soit dans une cheminée très élevée dont le bec, torcé par un bec de Bunsen constamment allumé, le conduisait au dehors du laboratoire.

Dans ces conditions, le contact était intime entre l'acide citrique et le chlore, et l'on ne tardait pas à voir se déposer dans le flacon bitubulé une huile lourde dont la quantité allait en augmentant peu à peu, sans dépasser toutefois une certaine limite.

Cette huile lourde lavée par une solution très faible de carbonate alcalin, puis à l'eau pure, et enfin desséchée, bouillait entre 190 et 195°; une seconde distillation l'amena à bouillir régulièrement à 192° sous une pression de 753 millimètres. Je l'ai soumise à l'analyse dans le but d'en déterminer la teneur en chlore :

0,244 de matière ont donné : $\text{Ag Cl} = 0,756$ contenant $\text{Cl} = 0,187$, soit :

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^2\text{HCl}^5\text{O}$
Cl.	76,75	78,00

La solution citrique abandonnée à l'air libre et au froid de l'hiver a laissé déposer des cristaux particuliers d'acide citrique dont j'ai déjà donné la description dans le bulletin (1).

(1) *Bull. de la Société chimique* t. 36, p. 648.

L'acétone pentachlorée ainsi préparée est identique à celle que mon père avait obtenue en faisant réagir le chlore sur l'esprit de bois impur ou sur les citrates alcalins. C'est un liquide mobile bouillant à 192° et d'une densité de 1,576 à 14° .

L'ammoniaque aqueuse réagit très violemment sur cette acétone et la dédouble très nettement en dichloracétamidé et en chloroforme ainsi que je l'ai déjà annoncé à la société chimique. L'aniline en solution alcoolique donne de la dichloracétanilide.

J'ai obtenu la même acétone pentachlorée par une méthode qui peut en produire de grandes quantités, et qui consiste à faire réagir au soleil le chlore sec sur l'acétone bien desséchée. L'acétone que j'ai employée était de l'acétone ordinaire du commerce qui n'avait pas été purifiée par cristallisation avec le bisulfite de sodium. Peut-être, avec l'acétone pure, arriverait-on à un autre résultat, car M. Fittig (1) affirme n'avoir pu dépasser $C^3H^4Cl^2O$ comme terme de chloruration de l'acétone, même en l'exposant longuement à la lumière solaire.

Quoi qu'il en soit, dans les conditions où je me suis placé, j'ai pu transformer l'acétone en un mélange de pentachloracétone et d'acétone perchlorée. Ces liquides bouillant respectivement à 192° et 202° , il est assez facile de les séparer par cinq ou six distillations fractionnées.

L'acétone pentachlorée produite ainsi a le même point d'ébullition et la même densité que celle que l'on produit au moyen de l'acide citrique; en outre les caractères chimiques de ces deux composés sont absolument identiques : cette acétone donne aussi de la dichloracétamide avec l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique. Ce corps est assez pur pour qu'il ne soit pas besoin de le faire cristalliser dans l'alcool, si on l'a produit par l'ammoniaque aqueuse. Il suffit de le chauffer pendant quelque temps vers 50 ou 60° pour le débarrasser complètement de l'eau et du chloroforme qu'il retient par capillarité.

Voici les analyses que j'ai faites de ce composé :

I. 0,213 ont donné : $H^2O=0,0475$ contenant $H=0,0053$ et $CO^2=0,1415$ correspondant à $C=0,0386$;

II. 0,274 de matière ont donné $H^2O=0,0675$ et $CO^2=0,143$ contenant $H=0,0075$ et $C=0,0391$;

III. 0,093 ont donné : $AgCl=0,2075$ contenant $Cl=0,0514$;

(1) *Jahresbericht über die Chemie für 1859*, p. 345.

IV. 0,134 de matière ont donné 0,2985 AgCl correspondant à $\text{Cl}=0,0739$;

V. 0,251 de matière ont donné $\text{Az}=0,0264$.

	Trouvé					Calculé pour $\text{C}^2\text{HCl}^2\text{O}$ $\text{H}^2 > \text{Az}$
	I	II	III	IV	V	
C. . .	18,44	18,54	—	—	—	18,750
H. . .	2,51	2,73	—	—	—	2,343
Cl . .	—	—	55,29	55,19	—	55,468
Az . .	—	—	—	—	10,51	10,937

Ce corps fond à 95° et bout à 235° comme la dichloracétamide obtenue par l'action de l'ammoniaque sur l'éther dichloracétique ou sur l'acétone pentachlorée dérivée de l'acide citrique.

J'ai dû insister sur tous ces points afin de bien faire ressortir l'identité des acétones pentachlorées obtenues par deux méthodes si différentes, et de montrer au contraire combien elles s'éloignent d'un isomère que j'ai découvert dans ces derniers temps, et obtenu en faisant réagir le chlore à la lumière solaire sur la dichloracétone symétrique. La dichloracétone, fondue à une douce chaleur, est versée dans un grand flacon que l'on remplit de chlore sec; l'appareil est ensuite exposé aux rayons solaires. L'absorption du chlore, d'abord assez rapide pour qu'il soit nécessaire de remplir le flacon plusieurs fois par jour, se ralentit peu à peu. L'opération a été arrêtée au bout d'un mois environ.

La dichloracétone cristallisée s'était complètement liquéfiée et avait donné naissance à un composé fumant à l'air, à odeur piquante qui fut lavé par une solution très étendue de carbonate alcalin, puis à l'eau distillée, et enfin séché par le chlorure de calcium. Soumis à l'analyse, il me donna les résultats suivants :

I. 0,255 de matière ont donné $\text{AgCl}=0,750$ contenant $\text{Cl}=0,185$.

II. 0,369 de matière ont donné $\text{AgCl}=1,176$ contenant $\text{Cl}=0,2908$.

III. 0,387 de matière ont donné $\text{CO}^2=0,221$ contenant $\text{C}=0,0603$ et $\text{H}^2\text{O}=0,015$ contenant $\text{H}=0,0016$.

IV. 0,427 de matière ont produit $\text{AgCl}=1,334$ contenant $\text{Cl}=0,3302$.

	Trouvé				Calculé pour $\text{C}^2\text{HCl}^2\text{O}$
	I	II	III	IV	
C. . . .	—	—	15,58	—	15,81
H. . . .	—	—	0,41	—	0,43
Cl . . .	72,54	78,58	—	77,27	77,00

Les dosages I et II ont été faits à plusieurs jours de distance et sans avoir eusoin de rectifier préalablement le liquide qui s'était probablement altéré en attirant l'humidité de l'air, et dégageant de l'acide chlorhydrique : on peut expliquer ainsi les divergences de ces deux dosages.

Les analyses III et IV au contraire, faites dans la même journée et après avoir de nouveau distillé l'acétone, concordent bien avec les résultats du calcul, et montrent que l'action du chlore au soleil sur la dichloracétone symétrique donne naissance à une acétone pentachlorée. Ce liquide fume à l'air humide en se décomposant partiellement, il possède une odeur très piquante, bout à 185° et sa densité est de 1,617 à 8°. Ses propriétés physiques le distinguent déjà de son précédent isomère; mais il s'en différencie bien plus encore par ses propriétés chimiques, et surtout par l'action que l'ammoniaque aqueuse exerce sur lui.

Par le mélange des deux liquides, il se produit un corps blanc cristallisé en grandes paillettes, et *sans trace de chloroforme* contrairement à ce qui se passait dans le cas précédent. Ce composé a été analysé.

I. 0,156 de matière ont donné $\text{AgCl}=0,414$ correspondant à $\text{Cl}=0,1023$.

II. 0,354 ont donné $\text{H}^2\text{O}=0,0485$ et $\text{CO}^2=0,1865$ contenant $\text{H}=0,0054$ et $\text{C}=0,0509$.

III. 0,273 de matière ont donné $\text{H}^2\text{O}=0,0395$ et $\text{CO}^2=0,144$ correspondant à $\text{H}=0,0044$ et $\text{C}=0,0393$.

IV. 0,144 de matière ont donné $\text{Az}=0,0121$.

	Trouvé				Calculé pour $\text{C}^2\text{Cl}^2\text{O} \begin{smallmatrix} \text{H}^2 \\ \text{Az} \end{smallmatrix}$
	I	II	III	IV	
C . . .	—	14,38	14,41	—	14,768
H . . .	—	1,53	1,62	—	2,231
Cl . . .	65,38	—	—	—	65,538
Az. . .	—	—	—	8,40	8,615

Ce corps a donc la composition de la trichloracétamide, il en a aussi les propriétés physiques, car il fond à 139° et bout vers 235-240°, ce qui ne laisse aucun doute sur son identité.

En résumé, mes expériences démontrent qu'il existe outre l'acétone pentachlorée ordinaire donnant par l'ammoniaque de la dichloracétamide et du chloroforme un isomère dérivé de la dichloracétone symétrique et donnant par l'ammoniaque de la trichloracétamide sans dégagement de chloroforme.

Ce résultat n'était pas à prévoir, car d'après tous les travaux publiés jusqu'ici, l'acétone doit être considérée comme un groupement symétrique $\text{CH}_3\text{CO.CH}_3$ et ce groupement ne peut évidemment donner naissance qu'à un seul dérivé pentachloré.

La découverte de deux acétones pentachlorées semblerait montrer que les deux radicaux CH_3 ne jouent pas le même rôle chimique et que l'un d'eux est lié plus intimement que l'autre au carbonyle ce qui nous ramènerait à l'hypothèse de Gerhardt et Chancel sur la constitution de l'acétone.

Dans cette hypothèse, les acétones pentachlorées auraient pour constitution $\text{C}^2\text{HCl}^3\text{O.CCl}^3$ et $\text{C}^3\text{Cl}^3\text{O.CHCl}^3$.

Par l'action de l'ammoniaque, la première donnerait de la dichloracétamide et du chloroforme; la seconde de la trichloracétamide sans chloroforme, ce qui serait conforme à mes expériences.

Mais l'exactitude de la formule symétrique de l'acétone $\text{CH}_3\text{CO.CH}_3$ a été démontrée par tant de travaux des plus importants qu'un fait isolé ne pourra jamais l'infirmer, et de nouvelles expériences sont nécessaires pour établir la véritable constitution de l'acétone pentachlorée dérivée de la dichloracétone symétrique.

Formation de quelques sulfures par l'action de la pression. Considérations qui en découlent touchant les propriétés des états allotropiques du phosphore et du carbone; par M. W. SPRING, professeur à l'Université de Liège.

On se rappelle probablement les recherches que j'avais entreprises, il y a quelques années déjà, sur la possibilité de souder, entre eux, des fragments de corps solides par la seule action de la pression (1). J'avais pu montrer que des particules métalliques et même des particules de substances quelconques se prenaient en masses aussi homogènes que s'ils avaient été formés par fusion. La seule condition nécessaire au succès de l'opération est l'énergie de la pression. Telle substance se soude déjà à elle-même sous une pression de deux mille atmosphères, telle autre nécessite une pression de dix mille atmosphères et au delà.

Je me suis assuré aussi, à la même époque, de la possibilité de former des combinaisons chimiques à l'aide de la pression. C'est ainsi que j'avais obtenu du sulfure cuivreux par la compression d'un mélange de poussière de soufre et de cuivre; de l'iodure mercurique par la compression du chlorure mercurique et de l'io-

(1) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 2^e série, t. 49. N° 5. — 1880; et *Annales de Ch. et de Phys.* 5^e série, t. XXII, p. 170.

de potassium, etc. Enfin, en comprimant, de la même manière des mélanges de limailles de métaux différents, j'étais parvenu à former des alliages ayant, à composition égale, le même point de fusion que ceux que l'on obtient par la fusion (1).

Les derniers faits que je viens de rappeler établissaient certainement la possibilité de déterminer des corps à entrer en réaction chimique par le seul secours d'une énergie mécanique. Ce résultat se liait intimement à un autre obtenu aussi au cours du même travail, savoir : la polymérisation de certains corps simples, le soufre, par exemple, par l'action de la pression. J'avais tiré une conséquence générale de l'ensemble de mes expériences et énoncé, sous forme de principe, que *la matière prend, au-dessous d'une température déterminée, l'état qui correspond au volume qu'on l'oblige d'occuper.*

Mes expériences ont été répétées depuis et confirmées par plusieurs physiciens ; je citerai, entre autres, M. Roberts, de Londres. Quoiqu'il en soit, je pense qu'il est utile, pour la science, de vérifier encore l'exactitude du principe que j'ai énoncé en multipliant et en variant autant que possible la nature des corps soumis aux grandes pressions. Les applications que l'on a déjà faites de mes résultats, tant à la physique moléculaire qu'à la minéralogie et à la géologie auront d'ailleurs tout à gagner par la connaissance plus complète de sa portée. C'est, guidé par cette pensée, que je me suis proposé de faire une étude méthodique des réactions chimiques qui s'accomplissent par l'action de la pression. Je me suis déjà assuré de la possibilité de former des arsénures métalliques par la compression de mélanges d'arsenic et de limailles de métaux divers ; on trouvera les renseignements sur ce sujet dans ma note insérée dans les *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. V, 1883 ; aujourd'hui, j'ai l'honneur de faire connaître à la Société chimique de Paris les résultats obtenus en comprimant des mélanges de soufre et de divers métaux ou métalloïdes.

Je le dirai dès maintenant, ces résultats confirment non seulement les conclusions tirées antérieurement déjà de mes expériences, mais elles conduisent à des considérations supérieures qui mettent sous un nouveau jour les rapports de la chimie organique et de la chimie inorganique et présentent les corps dits

simples, comme susceptibles de revêtir une constitution propre, variant dans un certain sens d'après les conditions où ils se trouvent placés et les actions auxquelles ils sont soumis.

Avant de passer à l'indication des sulfures obtenus par l'action de la pression, je crois utile d'indiquer d'une manière sommaire comment sont réalisées les opérations dont nous nous occupons.

Les métaux sont employés en limailles fines mêlés intimement à de la fleur de soufre lavée, au préalable, complètement à l'aide d'eau froide. Les proportions pondérables des mélanges de soufre et de métal sont toujours faites de manière à correspondre à la composition atomique des sulfures à produire. La poudre ainsi préparée est soumise à une première compression de six mille cinq cents atmosphères (1). Elle se prend alors en une masse dure, compacte, laissant voir, à l'aide du microscope, que la réaction du soufre et du métal a eu lieu partout où les éléments étaient en contact. On réduit ensuite la masse obtenue en poudre fine, à l'aide d'une lime, et cette poudre est comprimée à son tour. On répète cette manœuvre jusqu'à ce que le résultat soit tel que l'on ne puisse plus découvrir, à l'aide du microscope, la moindre parcelle de métal ou la moindre parcelle de soufre libre. Généralement deux à trois compressions suffisent déjà pour conduire à un résultat parfait; seuls les métaux durs ou qui ont pour le soufre peu d'affinité nécessitent de six à huit compressions au plus.

Voici la série des mélanges soumis à la compression, ainsi qu'il vient d'être dit :

1° *Soufre et magnésium*. — Après six compressions, on obtient une masse de couleur grise à éclat faiblement métallique à la surface. Elle se dissout dans l'eau à la température de 50° à 60° avec dégagement lent d'hydrogène sulfuré; le liquide devient jaune d'or. Une goutte d'acide chlorhydrique détermine immédiatement un très fort dégagement d'hydrogène sulfuré; en même temps, il se forme un précipité de soufre.

Il est prouvé, par là, que le magnésium et le soufre se combinent sous l'action de la pression et forment un sulfure et peut-être un polysulfure de magnésium.

2° *Soufre et zinc*. — Trois compressions suffisent pour donner un bloc ressemblant, à s'y méprendre, à la blende naturelle à

(1) Le moyen de réaliser commodément ces grandes pressions se trouve décrit dans mon premier travail. *Loco citato*.

éclat métallique. L'acide sulfurique étendu dissout le bloc lentement avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

La formation du sulfure de zinc me paraît bien montrer le rôle que joue la pression dans le phénomène chimique. En effet, le zinc et le soufre ne se combinant presque pas, sous la pression ordinaire, même à la température du rouge, on ne peut supposer que l'origine du sulfure de zinc se trouverait dans une élévation préalable de la température sous l'action de la pression.

3° *Soufre et fer.* — Après quatre compressions, on obtient un bloc si dur que la lime ne l'entame qu'avec peine ; il est homogène. L'acide sulfurique étendu le dissout facilement avec dégagement continu d'hydrogène sulfuré.

Si l'on chauffe le produit de la compression dans un tube fermé, on n'observe aucun phénomène lumineux, le corps entre tranquillement en fusion. Ce fait montre à l'évidence, je crois, que toute la chaleur potentielle du soufre et du fer libres s'est réalisée pendant la compression; en d'autres termes, que la combinaison chimique de ces corps a bien eu lieu.

4° *Soufre et cadmium.* — Trois compressions donnent une masse homogène gris jaunâtre. La poudre est jaune, mais moins pure que celle du CdS obtenu par précipitation. L'acide chlorhydrique concentré dissout la masse avec dégagement d'acide sulfhydrique.

5° *Soufre et aluminium.* — Résultat incomplet. Cependant, après cinq compressions, on obtient déjà une masse répandant, au contact de l'air humide, une odeur de polysulfure d'hydrogène et donnant avec de l'acide chlorhydrique étendu un dégagement tumultueux d'hydrogène sulfuré.

6° *Soufre et bismuth.* — La combinaison a lieu avec une très grande facilité. Après deux compressions, on a une masse noire d'une homogénéité parfaite.

7° *Soufre et plomb.* — Le soufre et le plomb se combinent plus facilement encore, sous pression, que le soufre et le bismuth. Le produit a un aspect métallique, la cassure se montre lamellaire au microscope.

8° *Soufre et argent.* — Combinaison lente ; il faut huit compressions pour obtenir une masse homogène.

9° *Soufre et cuivre.* — La combinaison est achevée après trois compressions. Quand on chauffe le produit de la compression, on n'observe non plus aucun dégagement de chaleur ni de lumière.

10° *Soufre et étain*. — Trois compressions fournissent un bloc qui donne une limaille fine, jaune grisâtre. Elle est facilement soluble dans une solution chaude de sulfure de sodium. Il se forme donc du bisulfure d'étain par la compression du soufre et de l'étain.

11° *Soufre et antimoine*. — Après deux compressions, on obtient un bloc gris-noir rappelant la couleur et l'éclat de la stibine. La poudre de ce produit se dissout avec facilité dans l'acide chlorhydrique chaud : il se dégage alors de l'hydrogène sulfuré.

12° *Soufre et phosphore rouge ; soufre et carbone*. — Résultat complètement nul ; il ne se produit pas la moindre trace de sulfure de phosphore, ni de sulfure de carbone.

CONSEQUENCES A TIRER DE CES FAITS. — Les résultats négatifs précédents paraissent avoir un intérêt particulier. En effet, il est établi que le phosphore rouge a un poids spécifique plus grand que le phosphore blanc : le poids du premier étant 1,96, tandis que celui du second est 1,82. Mes recherches précédentes (1) ont montré que si l'on comprime suffisamment un corps pouvant affecter plusieurs états allotropiques, il prend, sous pression, l'état correspondant à sa plus grande densité. Il est, par conséquent impossible que le phosphore rouge se transforme en phosphore blanc par la compression. Mais on sait, d'autre part, qu'on peut mélanger impunément du soufre et du phosphore rouge, à la température ordinaire, sans que la combinaison s'ensuive ; pour la produire, il faut élever la température jusque vers 260°, *point de transformation* du phosphore rouge en phosphore blanc.

Il est donc établi, d'une manière aussi complète qu'il est possible de le faire, que le phosphore rouge doit d'abord changer d'état allotropique avant d'entrer en combinaison avec le soufre. La pression s'opposant à ce changement rend aussi l'acte de la combinaison impossible : le phosphore rouge nous apparaît comme un corps qui a perdu ses facultés chimiques.

Ainsi, la combinaison d'un élément avec lui-même, c'est-à-dire la polymérisation d'un corps, a réellement pour effet d'éteindre son énergie, de le rendre inapte à remplir certaines fonctions. La chimie du phosphore rouge, plus simple que celle du phosphore blanc, peut être considérée comme la chimie d'un corps amorti. Le phosphore qui se trouve combiné au soufre dans les sulfures de phosphore, ainsi que celui qui fait partie de combinaisons

(1) *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, t. 49, p. 323 : 1880.

d'autre nature, n'est certainement pas du phosphore sous l'état de phosphore rouge; il est même possible, sinon probable qu'il n'ait rien non plus du phosphore blanc et qu'il soit une substance encore inconnue en tant que substance isolée, c'est-à-dire *simple*.

On arrive à une conclusion semblable et plus complète encore pour la nature du carbone.

On sait que l'affinité du carbone pour le soufre ou même pour l'oxygène ne commence à devenir sensible qu'à une température voisine du rouge, tout comme l'affinité du phosphore rouge pour l'oxygène ne se relève qu'à une température relativement élevée. Ne serait-ce pas à dire que, pour entrer en combinaison avec un autre corps, le carbone, comme le phosphore rouge, doit au préalable changer son état allotropique? Voici une considération qui porte à le croire. La chaleur spécifique du carbone amorphe, et à *fortiori* celle du graphite et du diamant, font exception à la loi de Dulong et Petit: elles sont trop faibles de plus de la moitié. Elles seraient normales cependant si le poids atomique du carbone était plus fort qu'il n'est réellement; en d'autres termes, si le carbone libre était un état polymère du carbone combiné. Or, Rose a reconnu qu'à une température de 500° environ, la chaleur spécifique du carbone suivait la loi de Dulong et Petit. Le carbone subirait donc, à cette température, un commencement de dépolymérisation. Le fait est qu'à la température indiquée il brûle avec facilité dans l'oxygène; ses affinités chimiques ont reparu. Ces faits ne montrent-ils pas un parallélisme complet entre l'histoire chimique du phosphore et celle du carbone?

Le carbone cristallisé, ou même le carbone libre amorphe sont sans activité chimique à la température ordinaire; en d'autres termes, ils ne sont pas justiciables de la chimie sous cet état, mais quand, par suite d'une élévation de la température, ils prennent un autre état, ils se transforment en un carbone nouveau, constituant vraiment un quatrième état allotropique et doué alors d'une prodigieuse capacité de combinaison. Cette légion de corps que l'étude des dérivés du carbone nous a fait connaître est un témoignage surprenant de la diversité infinie de combinaisons que le nouveau carbone peut former.

Si ces conclusions sont fondées, on peut faire un pas de plus encore et se demander si le carbone qui entre dans la composition, non plus des corps organiques, mais bien des corps organisés, ne

serait pas un carbone d'un autre état allotropique encore. Celui-ci pourrait être caractérisé par l'apparition de propriétés ou de formes de combinaisons nouvelles qui trouveraient leur expression dans les phénomènes vitaux.

En d'autres termes, un dérivé du carbone, pour faire partie d'un corps vivant, devrait subir au préalable, dans ses atomes, une transformation semblable à celle qui permet au carbone amorphe d'entrer dans la composition des corps organiques. Dans cet ordre d'idées la chimie organique ne serait qu'une première forme amortie du carbone de la chimie biologique, comme le carbone libre ne serait que le cadavre de la chimie organique.

Les considérations précédentes, bien que découlant de certains faits, sont cependant d'ordre spéculatif. Je dois à la vérité de dire que mon ami M. Delbœuf, développant un jour devant moi sa théorie sur la fixation de la force, m'a énoncé la même idée à laquelle je suis revenu à la suite de mes expériences. Zn^{+2}, Cu^{+2} RNH₂

Recherches sur les dérivés métalliques des amides. Moyen de distinguer une monamide d'une diamide; par M. H. GAL.

Dans un précédent mémoire présenté à la Société, j'ai montré RNH_2 , que, par l'action réciproque du zinc-éthyle et d'une amine non saturée, il se produisait un dégagement d'hydrure d'éthyle, tandis que le zinc prenait la place de l'hydrogène dans l'amine employée. Avec les amides on arrive à des résultats tout à fait semblables, comme je vais le faire voir :

1° Action du zinc-éthyle sur les amides de la série grasse. — Les amides mises en expérience sont l'acétamide et la butyramide. En laissant tomber l'une ou l'autre de ces substances dans une dissolution éthérée de zinc-éthyle, il s'établit une réaction même à la température ordinaire, il se dégage d'une manière régulière un gaz inflammable (hydrure d'éthyle) et il reste une poudre insoluble dans l'éther qui est la zinco-acétamide ou la zinco-butyramide suivant l'amide employée. Ces deux dérivés métalliques mis en présence de l'eau sont décomposés, l'acétamide est régénérée tandis qu'il se produit de l'oxyde de zinc ;

2° Action du zinc-éthyle sur les amides aromatiques. — Je n'ai mis en expérience que la benzamide ; j'ai pu constater qu'elle se comportait exactement comme les amides précédentes :

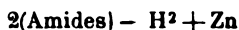
3° Action du zinc-éthyle sur les diamides. — Pour compléter ces recherches, il restait à examiner l'action du zinc-éthyle sur quelques diamides ; j'ai employé la carbamide et l'oxamide.

Avec l'urée, le zinc-éthyle réagit même à froid ; on observe un dégagement abondant d'hydrure d'éthyle et il se produit le composé $\text{COAz}^2\text{H}^2\text{Zn}$ que nous désignerons sous le nom d'urée zincique et qui doit être rapproché de l'urée argentique obtenue par Liebig et dont la constitution a été établie par Mulder.

L'oxamide est sans action sur le zinc-éthyle à la température ordinaire. Il faut faire intervenir la chaleur pour déterminer un dégagement d'hydrure d'éthyle et la production d'un dérivé métallique $\text{C}^2\text{O}^2\text{Az}^2\text{H}^2\text{Zn}$.

Ces composés formés avec les diamides sont détruits par l'eau comme les précédents.

De ce qui précède, il résulte que lorsqu'on fait agir le zinc-éthyle sur une mono-amide non-saturée il se produit un dérivé métallique représenté par la formule



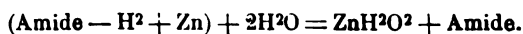
Ce composé au contact de l'eau se dédouble de la manière suivante :



Avec les diamides le corps produit est tout différent, il peut être représenté de la manière suivante :



L'action de l'eau sur ce produit s'effectue d'après la formule :



On voit donc que l'action du zinc-éthyle sur les amides est bien différente suivant que l'on fait intervenir une monamide ou une diamide. Dans le premier cas, deux molécules du composé interviennent, tandis que, dans le deuxième cas il n'y en a qu'une. On conçoit qu'en faisant réagir le zinc-éthyle sur des substances d'une constitution mal connue, mais pouvant être rattachées aux amides, on pourra, suivant les résultats obtenus, déterminer la classe dans laquelle il convient de les ranger.

Note sur la préparation de l'iodure de propyle; par M. CHANCEL.

L'iodure de propyle se prépare aisément par le procédé suivant : on introduit 127 grammes d'iode, 60 grammes d'alcool propylique, puis 10 grammes de phosphore amorphe dans un matras d'un litre que l'on met immédiatement en relation avec un réfrigérant à reflux alimenté par un bon courant d'eau froide. Le mé-

lange ne tarde pas à entrer en vive ébullition ; pour éviter toute perte d'acide iodhydrique et d'alcool propylique, il est utile de faire passer les vapeurs par un tube adapté à celui du réfrigérant et qui les amène au fond d'une éprouvette contenant un peu d'alcool propylique qui, par là, s'éthérifiera en partie (1).

Lorsque la réaction s'est calmée, on chauffe pendant une heure, puis on distille. On ajoute de l'eau au produit de la distillation et on décante l'éther qui s'est précipité. Après l'avoir décoloré en l'agitant avec une solution alcaline très étendue, lavé avec de l'eau et décanté de nouveau, on le dessèche par le chlorure de calcium en poudre avec lequel on le laisse digérer pendant vingt-quatre heures, puis on le rectifie.

On obtient ainsi 150 grammes d'iodure de propyle pur, ou environ 90 0/0 de la quantité théorique.

L'iodure de propyle, récemment préparé, est un liquide incolore, très réfringent, doué d'une odeur éthérée agréable. Sous la pression barométrique de 743^{mm} à 0°, il bout d'une manière constante à 102°,0 (toute l'échelle du thermomètre plongeant dans la vapeur). Sa densité, rapportée à l'eau à 4°, est 1,7838 à 0° ; pour une température quelconque t , comprise entre 0° et 30°, elle est donnée par la formule $D_t = 1,7838 - 0,00191.t$. De même que ses homologues, cet éther éprouve après quelque temps une décomposition partielle et se colore par de l'iode devenu libre.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur l'électrolyse de l'acide chlorhydrique ; par M. TOMMASI (2).

Suivant la concentration de l'acide, les électrodes de platine sont ou ne sont pas attaquées.

Acide chlorhydrique très concentré. — Il faut 78^{cal},6 pour décomposer 2HCl, et pourtant un élément Daniell ($E = 49^{\text{cal}}$) suffit à la décomposition. C'est que, dans le cas actuel, intervient le

(1) L'action est beaucoup moins vive si l'on ajoute le phosphore peu à peu, mais il est toujours nécessaire, entre chaque addition, d'adapter le ballon au réfrigérant.

(2) Extrait des *Comptes rendus*, n° du 16 octobre 1882.

nombre de calories, *non déterminé*, dégagé par la combinaison de Cl^2 avec le platine. Même avec deux Daniells, il n'y a point de gaz dégagé à l'électrode positive, sauf des oxydes de chlore après vingt heures. Le liquide contient du Pt dissous.

Au-dessous de la teneur 10 0/0 en HCl , la dissolution du Pt cesse.

Acide chlorhydrique dilué. — Il n'y a pas de gaz dégagé à l'électrode positive, ni de platine dissous. Le liquide de la branche positive du voltamètre est fortement décolorant et contient de l'acide hypochlorique.

P. A.

Réactions qui se produisent dans la pille Leclanché;
par M. Ed. DIVERS (1).

1. — *Action du zinc sur le chlorhydrate d'ammoniaque.* — A froid l'action est très faible; il se dégage un peu d'hydrogène, la solution devient alcaline et on observe la formation d'ammoniaque et du composé $\text{Zn}(\text{AzH}^3\text{Cl})^2$. Ce composé est dissous dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

En chauffant, il se dégage de l'ammoniaque. Le composé $\text{Zn}(\text{AzH}^3\text{Cl})^2$ se détruit en donnant du chlorure de zinc.

Le composé de zinc et de chlorhydrate est décomposé partiellement par l'eau et fournit un corps insoluble ayant la constitution $\text{OH} - \text{Zn} - \text{AzH}^3\text{Cl}$.

2. — *Action du chlorhydrate d'ammoniaque sur les oxydes de manganèse.* — Du bioxyde de manganèse pur mis en digestion avec une solution de chlorhydrate d'ammoniaque ne donne lieu à aucune réaction.

Le protoxyde est attaqué légèrement à froid, plus fortement à chaud; il se dégage de l'ammoniaque et du manganèse, entre en solution.

Les oxydes intermédiaires sont également attaqués.

Le composé $\text{Zn}(\text{AzH}^3\text{Cl})^2$ dissous dans AzH^4Cl agit graduellement sur $\text{Mn}^2\text{O}^4\text{H}^2$ pour donner du chlorhydrate d'ammoniaque et le corps ZnO^4Mn^2 .

3. — *Action du chlorhydrate d'ammoniaque sur le zinc et le bioxyde de manganèse.* — Quand on fait agir le chlorhydrate à la fois sur le zinc et le bioxyde de manganèse, il se dégage de l'hydrogène, de l'ammoniaque, et la solution se charge de zinc et de manganèse; le liquide dépose une substance brune au contact de l'air. On constate également que le bioxyde se recouvre d'un

(1) *Chemical News*, t. 46, p. 259.

composé de zinc et de manganèse, soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

Théorie de la pile. — Il y a d'abord l'action primaire qui par l'action de $Mn^{2+}O^4$ sur AzH^4Cl et Zn donne $Mn^{2+}O^4H^2, Zn(AzH^3Cl)^2$: puis une action secondaire qui polarise la pile ; $Mn^{2+}O^4, Zn \rightleftharpoons (AzH^3Cl)^2$ et Zn, réagissant, fournissent le composé $Mn^{2+}O^4Zn$.

Dans une autre action secondaire, qui dépolarise la pile, ce composé $Mn^{2+}O^4Zn$ est détruit par le chlorhydrate d'ammoniaque ; il y a dégagement d'ammoniaque et formation de $MnO^2, MnCl^2$ et $Zn(AzH^3Cl)^2$.

X. R.

Précipitation de l'acide stannique du stannate de sodium ;
par M. P. AUSTEN (1).

Quand on traite une solution de stannate de sodium par un acide, il se précipite de l'hydrate stannique gélatineux qui se redissout dans un excès de précipitant. On obtient, au contraire, un précipité d'acide stannique très dense en faisant passer un courant d'acide carbonique dans une solution de stannate alcalin renfermant un excès d'alcali. Le même précipité d'acide stannique se produit quand on fait bouillir une solution de stannate avec du carbonate de soude. C'est un excellent moyen de préparer l'acide stannique.

X. R.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les imides des acides bibasiques ; par M. Max. LANDSBERG (2).

M. Schlossberger et M. Kolbe ont envisagé la succinimide comme une combinaison du nitrile secondaire avec l'amide $C^2H^4(CAz)^2 + C^2H^4(COOH)^2$, ce qui correspond en réalité à la formule $C^2H^4 \begin{smallmatrix} CAz \\ \diagup \\ COOH \end{smallmatrix}$, qui est celle de l'acide cyanopropionique.

Quoique les modifications α et β de ce dernier conduisent aux deux acides succiniques, on ne peut affirmer l'identité de l'un ou de l'autre avec la succinimide, leurs propriétés n'étant pas connues. D'autre part, M. Erlenmeyer, assigne à la succinimide la formule $\begin{smallmatrix} CH^3-CO \\ CH^2-CO \end{smallmatrix} > AzH$, qu'on admet généralement. Le caractère acide du produit réside alors dans l'hydrogène du groupe AzH

(1) *Chemical News*, t. 46, p. 236.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 215, p. 172 à 213.

uni à deux groupes CO, comme cela a lieu dans la dibenzamide $\text{C}^6\text{H}_5\cdot\text{CO} > \text{AzH} \cdot \text{C}^6\text{H}_5\cdot\text{CO}$. C'est pour décider entre ces deux opinions que l'auteur a entrepris l'étude de la phthalimide et de la succinimide. Il a notamment recherché si ces imides peuvent fournir des sels de n'importe quel métal, ainsi que des éthers. La succinimide éthylique $\text{C}^2\text{H}^4 < \begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \text{CO}^2 \end{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}_5$ devrait fournir par saponification de l'acide succinique et de l'alcool. Si elle répond, au contraire, à la formule $\text{C}^2\text{H}^4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{AzC}^2\text{H}_5$, elle doit donner de l'acide succinique et de l'éthylamine.

PH TALIMIDE. — Elle a été préparée par l'action de la chaleur sur la phtalate d'ammonium. Elle fond à 228-229°. Ses sels sont insolubles ou peu solubles, sauf ceux de sodium et de magnésium. Une ébullition prolongée avec l'eau les transforme en phtalamates.

Le sel de potassium $\text{C}^8\text{H}^4\text{O}^2\text{AzK}$ se précipite en lamelles blanches lorsqu'on ajoute de la potasse alcoolique à une solution alcoolique de phthalimide. Il est insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau qui le transforme à l'ébullition en *phthalamate* $\text{C}^6\text{H}^4 < \begin{smallmatrix} \text{COAzH}^2 \\ \text{CO}^2\text{K} \end{smallmatrix}$ sel très soluble et cristallisable par l'évaporation en tables rhombiques limpides.

Le sel de sodium $\text{C}^8\text{H}^4\text{O}^2\text{AzNa}$ s'obtient comme le sel de potassium, mais ne se précipite que par l'addition d'éther. Le sel de *baryum* $(\text{C}^8\text{H}^4\text{O}^2\text{Az})^2\text{Ba} + 4\text{H}^2\text{O}$, obtenu par double décomposition avec le sel de potassium, ainsi que les sels suivants, se précipite en lamelles brillantes blanches se décomposant par la dessiccation à 100°, mais sans se transformer en phthalamate. Ce dernier sel $[\text{C}^6\text{H}^4 < \begin{smallmatrix} \text{COAzH}^2 \\ \text{CO}^2 \end{smallmatrix}]^2\text{Ba}$ obtenu par le phthalamate d'argent et BaCl^2

est une masse cristalline radiée; il est précipité de sa solution aqueuse par l'alcool sous la forme d'une poudre cristalline renfermant une molécule H^2O .

Le sel de magnésium $(\text{C}^8\text{H}^4\text{O}^2\text{Az})^2\text{Mg}$ est un précipité pulvérulent blanc. Le sel d'argent $\text{C}^8\text{H}^4\text{O}^2\text{AzAg} + \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$ est un précipité caillibotté peu altérable à la lumière; il est anhydre à 100°. Ce sel est peu soluble dans l'ammoniaque et ne s'en sépare pas généralement sous forme de phthalamate, comme le pensait Laurent. Le *phthalamate d'argent*, obtenu par double décomposition, en solu-

tions alcooliques, comme le sel de potassium, se précipite en lamelles nacrées presque insolubles dans l'eau et dans l'alcool.

La *phtalimide mercurique* renferme $(C^6H^4O^2Az)^2Hg$; c'est un précipité pulvérulent. Les *sels de cuivre* et de *plomb* n'ont pas été obtenus purs. Le premier retient toujours le sel de cuivre employé pour sa préparation; le second, un excès de phtalimide.

L'*acide phtalamique* n'a pas pu être obtenu tout à fait pur (par le sel de baryum et l'acide sulfurique); il paraît se transformer rapidement en phtalate d'ammonium.

Ethylphtalimide. — En traitant la phtalimide argentique par l'iodure d'éthyle, l'auteur a simplement régénéré la phtalimide. En opérant en présence de la benzine, le liquide mère ayant abandonné la phtalimide, a fourni en outre des cristaux tabulaires, fusibles à 90-94° et ayant pour composition $C^{10}H^{13}AzO^4$. Ce corps représente ou bien l'éther cherché + $2H^2O$ ou bien du phtalamate mono-éthylque $C^6H^4 \begin{smallmatrix} COAzH^2 \\ COC^2H^5 \end{smallmatrix} + H^2O$; c'est ce que l'auteur n'a pu décider.

L'éthylphtalimide que M. Michæl a obtenue en distillant l'anhydride phtalique avec une solution aqueuse d'éthylamine, fond à 79-80°. Chauffée avec HCl concentré, elle se dédouble en acide phtalique et éthylamine.

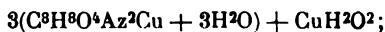
Succinimide. — Ses sels sont tous plus ou moins solubles dans l'eau. Traités par les acides, ils régénèrent la succinimide. Ils se transforment très facilement en succinamates par fixation d'eau. Certains de ces sels éprouvent immédiatement cette transformation et ne peuvent être isolés.

Sel de potassium $C^4H^4O^2AzK$. — Il se précipite sous la forme d'une poudre blanche ou en petites aiguilles lorsqu'on ajoute de l'éther à la solution alcoolique de l'imide additionnée de potasse alcoolique. Les aiguilles sont anhydres; le précipité pulvérulent renferme $1/2 H^2O$. Lorsqu'on le dissout dans l'eau et qu'on évapore à froid la solution, on obtient une masse lamelleuse extrêmement déliquescente qui est le succinamate de potassium $C^4H^4O^3AzK$. Le *sel de sodium* $C^4H^4O^2AzNa$ s'obtient comme le sel de potassium; il forme des aiguilles très hygroscopiques. Le *sel de baryum* $(C^4H^4O^2Az)Ba + 2 \frac{1}{2} H^2O$ s'obtient en traitant la succinimide, dissoute dans l'alcool absolu par l'éthylate de baryum. C'est un précipité blanc, soluble dans l'eau. Si on cherche à l'obtenir par l'eau de baryte, on obtient le sel de l'acide succinamique,

qui cristallise en longues aiguilles. Le sel de magnésium n'a pas pu être obtenu. Le sel d'argent $C^4H^4O^2AzAg + \frac{1}{2} H^2O$ s'obtient par double décomposition et forme un précipité cristallin blanc, qui devient anhydre à 80°. Obtenu par l'addition de AzO^3Ag à une solution alcoolique de succinimide additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque, il se dépose, par le refroidissement, en longues aiguilles anhydres; avec plus d'ammoniaque, c'est le sel hydraté qui se dépose.

Le sel mercurique $(C^4H^4O^2Az)^2Hg$ obtenu d'après la méthode de M. Dessaignes, en dissolvant HgO dans une solution alcoolique chaude de succinimide, se présente en aiguilles brillantes, solubles dans l'eau. On peut aussi l'obtenir par double décomposition.

Sel de cuivre. — Lorsqu'on ajoute de l'acétate de cuivre à une solution de succinimide sodique, on obtient un précipité violet, qui se redissout aussitôt; la solution évaporée laisse déposer un précipité volumineux bleu clair. C'est le sel basique



séché à 100°, il renferme $C^3H^3O^4Az^2Cu.CuO^2H^2 + 2H^2O$.

Ethylsuccinimide. — L'auteur a ajouté à de la succinimide, dissoute dans l'alcool absolu, des quantités théoriques d'éthylate de sodium et d'iodure d'éthyle. La solution séparée de INa et traitée par un courant de CO^2 a été soumise à la distillation. La portion distillant à 232-234° présente la composition de l'éthylsuccinimide $C^4H^4O^2.AzC^2H^5$. C'est un liquide jaunâtre, assez dense, ne se solidifiant pas à -12°; seulement, il n'est pas tout à fait pur. Cet éther fournit de l'éthylamine par l'action de la potasse et est identique avec l'éthylsuccinimide (bouillant à 234°, fusible à 26°) que M. Menchoutkine a obtenue en distillant le succinate d'éthylamine.

ED. W.

Sur la structure de quelques acides azobenzoldisulfoniques;
par M. P. RODATZ (1).

L'azobenzol fournit par l'action de l'acide sulfurique fumant deux acides sulfonés isomériques, α et β (t. 30, p. 478). L'acide α étant identique à celui qu'on obtient en oxydant l'acide sulfanilique par le permanganate (t. 32, p. 277), est évidemment l'acide *di-para*. Pour confirmer cette déduction, l'auteur a chauffé l'acide α avec de l'acide chlorhydrique à 150° et il a obtenu l'acide sulfanilique ou *p* amido phénylsulfonique. De même, l'acide β disulfo-

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 245, p. 213.

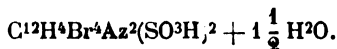
nique donne naissance, par l'action de HCl, à un mélange d'acides amido-phénylsulfoniques *méta* et *para*, séparables par distillation fractionnée. Il représente donc l'acide méta-para disulfonique : $(\text{SO}^3\text{H})_{(4)}.\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}^2_{(1)}.\text{C}^6\text{H}^4(\text{SO}^3\text{H})_{(3)}$. L'auteur a du reste, effectué la synthèse de cet acide β en oxydant par le permanganate un mélange d'acides sulfamidés méta et para. L'acide β est accompagné des acides diméta et dipara ; on sépare les trois acides par cristallisation de leurs sels de potassium.

ED. W.

Sur quelques acides azobenzoldisulfoniques bromés ;
par M. P. RODATZ (1).

Ces acides ont été obtenus en oxydant par le permanganate les acides bromamidés de constitution déterminée.

Acide tétrabromazobenzoldisulfonique



On oxyde le sel potassique de l'acide dibromamidosulfonique $\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}_{(4)}(\text{AzH}^2)_{(1)}(\text{SO}^3\text{H})_{(3)}$ par le permanganate vers 45°. On enlève par l'eau bouillante le sel de potassium peu soluble entraîné par le précipité manganique. Ce sel de potassium $\text{C}^{12}\text{H}^4\text{Br}^4\text{Az}^2(\text{SO}^3\text{K})^2\cdot 3\text{H}^2\text{O}$ est en lamelles hexagonales. Le *sel de baryum* $(\text{C}^{12}\text{H}^4\text{Br}^4\text{Az}^2\text{SO}^3)^2\text{Ba} + \text{H}^2\text{O}$ est un précipité cristallin rosé, tout à fait insoluble dans l'eau. Le *sel de calcium*, avec $4\text{H}^2\text{O}$ est en lamelles microscopiques. Le *sel de plomb* est un précipité cristallin rouge, insoluble, renfermant $2\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$. L'acide libre cristallise de sa solution aqueuse concentrée en fines aiguilles rouges, fort solubles dans l'eau et dans l'alcool ; ce dernier l'abandonne en larges aiguilles. Le *chlorure* $\text{C}^{12}\text{H}^4\text{Br}^4\text{Az}^2(\text{SO}^2\text{Cl})^2$ est peu soluble dans l'éther, soluble dans la benzine, qui l'abandonne en fines aiguilles rouge-brique, fusibles à 232-233°. L'*amide* $\text{C}^{12}\text{H}^4\text{Br}^4\text{Az}^2(\text{SO}^2\text{AzH}^2)^2$ cristallise dans l'alcool en fines aiguilles d'un rouge jaunâtre ; elle se décompose avant de fondre. L'action du chlorure stanneux sur cet acide régénère l'acide dibromamidé primitif.

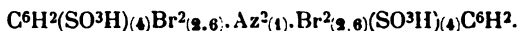
L'auteur a aussi oxydé par MnO^4K l'acide tétrabromhydrazo-phénylène-disulfonique de Jordan (t. 35, p. 466) pour voir s'il fournirait le même acide tétrabromazoïque ; mais il a obtenu un sel de potassium qui ne se sépare qu'après addition d'alcool et

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 215, p. 217 à 227.

qui se précipite amorphe ; le sel de baryum et le chlorure correspondant ne sont pas non plus cristallisés. L'acide produit par cette oxydation est donc différent du précédent.

L'acide dibromortho-amidophénylsulfonique de Limpricht a donné de même un sel de potassium incristallisable, auquel correspond un chlorure résineux.

L'acide dibromamidé $C^6H^2(AzH^2_{(1)})Br^2_{(2,6)}(SO^3H)_{(4)}$ (t. 36, p. 79) conduit à l'acide tétrabromazoïque



Cet acide cristallise en lamelles brillantes rouges, solubles dans l'eau et dans l'alcool et contenant $2H^2O$. Le sel de potassium, soluble dans l'eau bouillante cristallise en lamelles allongées contenant $2H^2O$. Le sel de baryum $C^{12}H^4Br^4Az^2(SO^3)Ba + 3H^2O$ se précipite en aiguilles microscopiques couleur de chair, insolubles dans l'eau. Le sel de calcium, avec $4H^2O$, cristallise dans l'eau bouillante en lamelles rhombiques rouges. Le sel de plomb est un précipité rouge-brun anhydre, un peu soluble dans l'eau bouillante. Le chlorure $C^{12}H^4Br^4Az^2(SO^3Cl)^2$ cristallise dans la benzine en lamelles brunâtres, fusibles à $258-262^\circ$. L'amide $C^{12}H^4Br^4Az^2(SO^3AzH^2)^2$ cristallise dans l'alcool en longues aiguilles soyeuses, d'un violet pâle, qui se décomposent sans fondre. Cet acide ne donne pas de dérivé hydrazoïque par l'action du chlorure stanneux, mais régénère l'acide dibromamidé primitif.

L'auteur a enfin préparé l'acide hexabromazobenzoldisulfonique $C^{12}H^2Br^6Az^2(SO^3H)^2$ en oxydant l'acide tribromamidophénylsulfonique $C^6H(AzH^2)_{(1)}Br^3_{(2,4,6)}(SO^3H)_{(3)}$. Le sel de potassium $C^{12}H^2Br^6Az^2(SO^3K)^2 + 3H^2O$ cristallise en aiguilles soyeuses, d'un jaune citron, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool. L'acide libre cristallise en aiguilles orangées aplaties très solubles. Le sel de baryum peu soluble dans l'eau bouillante, forme des prismes orangés, contenant $2H^2O$. Le sel de calcium est en lamelles peu solubles dans l'eau bouillante et contenant $7H^2O$. Le sel de plomb renferme $4H^2O$ et cristallise en pyramides hexagonales jaunes, peu solubles. Le chlorure $C^{12}H^2Br^6Az^2(SO^3Cl)^2$ cristallise dans la benzine en tables d'un violet foncé, fusibles à $222-224^\circ$. L'amide $C^{12}H^2Br^6Az^2(SO^3AzH^2)^2$ assez soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool, cristallise en mamelons infusibles.

ED. W.

Sur les acides sulfoniques de l'oxyazobenzol;
par M. H. WILSING (1).

L'auteur a préparé ces acides par l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'azoxybenzol. Ce sont des dérivés de l'oxyazobenzol, car M. Wallach a montré que l'azoxybenzol se transforme en oxyazobenzol $C^6H^5.Az=Az.C^6H^4OH$ sous l'influence de SO^4H^2 (t. 35, p. 386).

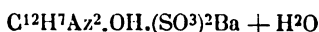
L'acide monosulfonique se produit lorsqu'on traite l'azoxybenzol par 5 parties d'acide fumant à 100-110°. En étendant d'eau, le tout se dissout et on obtient après 24 heures des lamelles rougeâtres de l'acide monosulfoné, tandis que les acides di-, tri- et tétrasulfonés restent dissous. Pour obtenir principalement ces derniers, on emploie deux fois plus d'acide sulfurique et l'on chauffe vers 150°. On sépare ces trois acides par cristallisation de leurs sels de potassium; le disulfonate cristallise en premier lieu, puis le tétrasulfonate. Le trisulfonate, le plus abondant, reste dans les eaux-mères d'où il est précipité par l'alcool. Pour obtenir ces sels potassiques, on sature la liqueur par la craie et on précipite la solution par CO^3K^2 .

Acide oxyazobenzolsulfonique $C^6H^4(SO^3H).Az^2.C^6H^4(OH)$. — Lamelles rougeâtres à éclat métallique, solubles dans l'eau, peu solubles dans les acides étendus et dans l'alcool. Le sel de potassium $C^{12}H^8Az^2(OH)SO^3K+H^2O$ est peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, soluble dans l'eau bouillante; il cristallise en lamelles ou en aiguilles rouges. Le sel de baryum cristallise dans l'eau bouillante en lamelles orangées brillantes, anhydres. Le sel d'argent s'obtient de même; il est inaltérable à la lumière. Le chlorure $C^{12}H^8Az^2(OH)SO^2Cl$ est soluble dans la benzine et dans l'éther; il cristallise en lamelles orangées hexagonales ou octogonales, fusibles à 122°. L'amide cristallise dans l'alcool en lamelles couleur de chair, fusibles à 212°. L'action du chlorure stanneux ne produit pas d'aniline, d'où il faut conclure que les groupes OH et SO^3H sont dans deux noyaux benziques différents. Cet acide est isomérique avec celui décrit par M. Griess (t. 33, p. 429).

Acide oxyazobenzoldisulfonique $C^{12}H^7Az^2(OH)(SO^3H)^2$. — Aiguilles orangées très solubles dans l'eau, peu solubles dans les acides étendus. Le sel de potassium $C^{12}H^7Az^2(OH)(SO^3K)^2+2H^2O$

(1) Liebig's Annalen der Chemie, t. 215, p. 228 à 242.

cristallise en aiguilles d'un rouge foncé, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool. Le sel de baryum



est un précipité cristallin orangé, soluble dans l'eau bouillante. Le sel d'argent est un précipité cristallin rouge, décomposable à 150°. Le chlorure stanneux est sans action sur cet acide.

Acide oxyazobenzoltrisulfonique



Petites aiguilles pointues, d'un rouge rubis, à éclat mordoré, déliquescentes, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

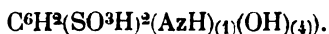
Sel de potassium $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{Az}^2.\text{OK}(\text{SO}^3\text{K})^3 + 3\text{H}_2\text{O}$. — Aiguilles microscopiques d'un jaune d'or, solubles en toute proportion dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'alcool.

Sel de baryum $[\text{C}^{12}\text{H}^6\text{Az}^2.\text{OH}(\text{SO}^3)^3]^2\text{Ba}^3 + 7\text{H}_2\text{O} =$ Précipité cristallin brun, soluble dans l'eau bouillante. Il en est de même du sel de plomb, $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{Az}^2(\text{O}.\text{SO}^3).\text{Pb}(\text{SO}^3)^2\text{Pb} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Le sel d'argent se réduit à chaud.

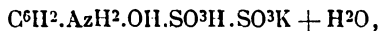
Le chlorure est une poudre cristalline rouge, soluble dans la benzine et fusible à 217-220°. L'amide, peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, est en lamelles jaunes, fusibles à 260°.

Le sel de potassium donne avec l'eau de brome un précipité de tribromophénol.

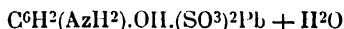
Les agents réducteurs, surtout le sulfure ammonique agissent sur cet acide trisulfonique en produisant de l'acide sulfonilique et un acide paramidophénol-disulfonique



Ce dernier cristallise en aiguilles soyeuses, déliquescentes, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. En solution alcaline, il offre une fluorescence bleue, qui disparaît peu à peu. Le chlorure ferrique le colore en violet foncé. Le sel acide de potassium,



cristallise en longues aiguilles rougeâtres peu solubles dans l'eau froide. Le sel acide d'ammonium cristallise à grands prismes quadratiques à pointements, avec H_2O . Le sel de plomb



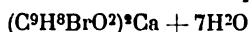
est un précipité cristallin rougeâtre.

aiguilles rayonnées ou en prismes efflorescents. Les sels des métaux pesants s'altèrent par la chaleur.

L'acide bromomésitylénique isomérique avec le précédent et décrit par MM. Fittig et Storer (t. 11, p. 87), fond à 212° et donne un sel de calcium qui cristallise en longues aiguilles renfermant 5H²O.

Dibromomésitylène. — Il se produit abondamment en même temps que le bromopseudocumène par la bromuration des carbures du goudron de houille distillant à 161-169°. Il constitue la portion distillant à 277-278°. MM. Jannasch et Sussenguth avaient pensé autrefois que ce produit est le dibromopseudocumène (t. 17, p. 229). En réalité, c'est un dérivé du mésitylène, ainsi que l'a reconnu l'auteur. Il distille à 277-278° et fond à 64° (285° et 60° d'après Fittig). Traité par AzO³H bouillant, il se transforme en dinitrobromomésitylène, C⁶Br(AzO³)²(CH³)³, qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles incolores et fragiles, fusibles à 194°.

Acide dibromomésitylénique C⁶HBr²(CH³)³CO²H. — On l'obtient en traitant le dibromomésitylène par l'acide chromique en solution acétique. La réaction est énergique et va en partie trop loin, même lorsqu'on emploie une quantité insuffisante d'acide chromique. Cet acide est précipité par l'eau et cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles incolores et brillantes, fusibles à 194-195°, solubles dans l'alcool, moins solubles dans la benzine. Il se sublime en aiguilles déliées et brillantes. Les sels de calcium et de baryum sont solubles dans l'eau. Le premier



cristallise en aiguilles ou en grandes tables quadratiques. Le sel de baryum est en prismes contenant 3 $\frac{1}{2}$ H²O.

Le tribromomésitylène qui accompagne le dérivé dibromé et qui fond à 220°, n'a pas fourni de produits d'oxydation ED. W.

Nouveaux dérivés nitrés du phénol;

par M. Rob. HENRIQUES (1).

On ne connaît qu'un seul dérivé trinitré du phénol, l'acide picrique C⁶H²(OH)₍₁₎(AzO²)³_(2,4,6). Le composé désigné par M. Baulin, sous le nom d'acide isopicrique, a été reconnu par le même chimiste constituer l'acide styphnique (trinitrorésorcine). L'auteur a cherché à obtenir de nouveaux trinitrophénols en partant comme

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 215, p. 321 à 344.

l'avait fait M. Bautlin du méτανitrophénol ou des dinitrophénols qui en dérivent (t. 33, p. 439). Pour introduire un nouveau groupe AzO^2 dans ces dinitrophénols, il faut éviter toute élévation de température pour empêcher l'oxydation simultanée et par suite la production d'acide styphnique. L'auteur a employé l'acide azotique fumant, privé de vapeurs nitreuses.

γ -Dinitrophénol. — Il a été dissous dans 3 fois son poids d'acide fumant froid et la solution a été précipitée par l'eau après 48 heures ; après avoir neutralisé par l'ammoniaque et de nouveau légèrement acidulé par HCl , les nitrophénols ont été enlevés par l'éther et le résidu de la solution étherée a été distillé avec l'eau pour éliminer le dinitrophénol non transformé. Le résidu de la distillation a été saturé par le carbonate de baryum et les sels barytiques produits, traités par l'alcool absolu. Celui-ci dissout les sels barytiques des trinitrophénols et laisse celui de l'acide styphnique qui est toujours un des produits importants de la réaction. L'auteur a obtenu ainsi deux *trinitrophénols*, β et γ , séparables par cristallisation de leurs sels barytiques.

α -Dinitrophénol. — L'action de l'acide azotique est encore plus énergique que sur le dinitrophénol γ ; il se forme beaucoup plus d'acide styphnique et il ne paraît se produire que l'un des trinitrophénols ci-dessus, la modification γ .

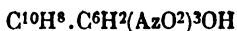
δ -Dinitrophénol. — C'est le plus facile à attaquer par l'acide nitrique ; et il faut refroidir soigneusement ce dernier et ne le laisser agir que pendant 6 à 7 heures. Le produit principal est l'acide styphnique. Quant aux sels barytiques insolubles dans l'alcool γ ils sont à peu près uniquement formés du sel de trinitrophénol β ; celui-ci paraît cependant être accompagné d'un quatrième trinitrophénol.

TRINITROPHENOLS. — Ils offrent une grande ressemblance avec l'acide picrique ; ce sont des acides énergiques, explosibles, à saveur amère, susceptibles de former des combinaisons avec les hydrocarbures. Quoique d'une blancheur parfaite, ils donnent des solutions jaunes.

Le *β -trinitrophénol* cristallise dans l'eau, les acides étendus, l'alcool, en petites aiguilles ou lamelles nacrées blanches. Il fond à 76° . Il est extrêmement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante. *Son sel de baryum* $(\text{C}_6\text{H}_2(\text{AzO}^2)_3\text{O})^2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ cristallise en prismes d'un rouge brun, devenant jaunes en se déshydratant, ce qui n'a

lieu complètement qu'à 550°. Il est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool. Le sel de potassium $C^6H^2(AzO^2)^2OK$ est peu soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool; les cristaux sont d'un rouge clair, très brillants. Le sel de plomb est un précipité cristallin jaune pâle, peu soluble. Le sel d'argent se précipite en flocons rouge brun.

La combinaison de β -trinitrophénol et de naphthaline



cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 72-73°, solubles dans l'alcool.

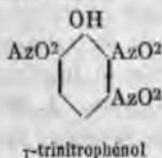
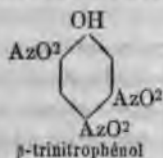
γ -Trinitrophénol. — Petites aiguilles blanches, fusibles à 117-118°; mêmes solubilités que pour la modification β . Son sel de baryum, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, cristallise en écailles anhydres, d'un jaune d'or ou d'un brun clair. Le sel de potassium cristallise en belles aiguilles d'un rouge vif, très solubles dans l'eau, avec une couleur rouge, presque insolubles dans l'alcool. Sa solution teint la soie et la laine en orange. La combinaison avec la naphthaline est en aiguilles d'un jaune d'or, fusibles à 100°, beaucoup moins solubles dans l'alcool que la combinaison β .

β -Dinitroamidophénol $C^6H^2(AzO^2)^2AzH^2OH$. — L'auteur a obtenu ce corps, correspondant à l'acide picramique, en flocons rouges, par la digestion avec l'ammoniaque aqueuse des trinitrophénols dérivés du δ -dinitrophénol. Ce produit cristallise dans l'alcool en aiguilles brillantes rouges, fusibles à 202° et sublimes. Il est à peu près insoluble dans l'éther, l'eau et les acides minéraux, peu soluble dans l'alcool, fort soluble dans les alcalis. Le sel de potassium cristallise en petites aiguilles jaune clair, renfermant 1 molécule H^2O . L'auteur pense que ce dérivé amidé, qui ne se forme pas avec le β -trinitrophénol, se forme aux dépens d'un autre trinitrophénol qui n'a pu être isolé.

Tétranitrodioxybenzine $C^6(AzO^2)^4(OH)^2$. — Elle accompagne l'acide styphnique dans le traitement du γ -dinitrophénol par l'acide nitrique. On le sépare par une longue série de cristallisations des sels barytiques. Son sel barytique cristallise, avec $6H^2O$, en aiguilles soyeuses d'un jaune d'or, devenant rouge-cerise à l'air par suite d'une déshydratation partielle; cette circonstance permet la séparation mécanique de ces cristaux de ceux de styphnate de baryum. Ce sel ne perd toute son eau que vers 160°, en devenant

brun. Il est peu soluble dans l'eau, insoluble dans la benzine. La tétranitrodioxybenzine libre cristallise en aiguilles jaunes ou jaunâtres, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 166° et sublimes.

Constitution des trinitrophénols. — Considérant la constitution des dinitrophénols γ et δ , telle qu'elle ressort des recherches de M. Baulin (*loc. cit.*) soit $C^6H^3(OH)_{(1)}(AzO^2)_{(3,6)}$ et $C^6H^3(OH)_{(1)}(AzO^2)_{(3,4)}$ ainsi que la transformation des nouveaux trinitrophénols en acide styphnique $C^6H(OH)^3_{(1,3,5)}(AzO^2)^3_{(2,3,6)}$, l'auteur établit que ces trinitrophénols doivent avoir pour constitution :



ED. W.

Sur les dérivés trinitro-

benzine et du toluène;

TRINITROBENZINE. — L'auteur a montré (t. 26, p. 377) que l'acide nitrosulfurique peut transformer la métadinitrobenzine en trinitrobenzine. Pour préparer ce dernier corps, il chauffe pendant un jour à 80°, puis pendant deux jours à 120°, 40 grammes de métadinitrobenzine avec 30 grammes d'acide sulfurique fumant cristallisé et 120 grammes d'acide azotique fumant (déshydraté par distillation avec deux fois son volume de SO^4H^2). Le produit de la réaction est précipité par l'eau, lavé avec de la soude et cristallisé dans l'alcool; le rendement est de 50 0/0 environ. La trinitrobenzine est peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool bouillant, soluble dans l'éther et dans l'acétone, très soluble dans la benzine, avec laquelle elle forme une combinaison. Elle est peu soluble dans l'eau bouillante et même dans l'eau froide.

La trinitrobenzine cristallise par refroidissement de sa solution alcoolique en lamelles soyeuses blanches ou en aiguilles arborescentes. L'évaporation lente l'abandonne en petites tables orthorhombiques (faces principales $b^1/2$, h^1 , g^1 , m ; rapport des axes = 0,9540 : 1 : 0,7330). Elle fond à 121-122° et peut être sublimée en petite quantité; chauffée brusquement, elle détone. Elle ne distille pas avec la vapeur d'eau.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 215, p. 344 à 375.

Réduction de la trinitrobenzine. — Le sulfure ammonique ne donne pas de résultats satisfaisants. Traitée par l'étain et HCl, elle fournit un sel double $C^6H^3(AzH^2)^3(HCl)^3 + SnCl^2$ qui se dépose, en présence d'un excès de HCl concentré en cristaux grenus et brillants. Le chlorhydrate de triamidobenzine, obtenu en traitant la solution du sel stanneux par H^2S , se décompose par évaporation à chaud ; mais l'évaporation dans le vide l'abandonne sous la forme d'une masse cristalline blanche, très soluble. La solution de ce sel n'est pas colorée en bleu par Fe^2Cl^6 comme cela a lieu pour le triamidophénol et pour la triamidobenzine dérivée de l'acide picrique, malgré l'identité probable de cette triamidobenzine.

Oxydation de la trinitrobenzine. — Le ferricyanure de potassium transforme la trinitrobenzine en acide picrique comme l'a déjà montré l'auteur (t. 30, p. 376) ; la constitution de ces deux corps est donc analogue comme l'avait prévu l'auteur antérieurement (t. 30, p. 4).

Combinaison moléculaire de la trinitrobenzine. — Elles ont été déjà décrites par l'auteur (t. 30, p. 4).

Action des alcalis. — Les alcalis caustiques colorent en rouge de sang les solutions renfermant des traces de trinitrobenzine. En opérant sur de plus grandes quantités de ce corps, on constate la production de nitrite alcalin et de dérivés nitrés du phénol.

Le cyanure de potassium en solution aqueuse réagit énergiquement sur une solution alcoolique de trinitrobenzine : il se forme un sel potassique, mais soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, qui n'a pu être obtenu cristallisé.

L'auteur n'a pas réussi à obtenir un dérivé nitré supérieur à la trinitrobenzine.

Nitration de la paradinitrobenzine. — Elle devrait donner la trinitrobenzine 1. 2. 4 ; mais celle-ci n'a pu être isolée à l'état de pureté. Le produit de la réaction de l'acide nitrosulfurique versé dans l'eau fournit un précipité de dinitrobenzine non modifiée ; l'eau-mère cède à l'éther une huile (renfermant un acide nitré) formée du dérivé trinitré accompagné de dinitrobenzine qu'on n'a pu séparer complètement. Cette trinitrobenzine impure fournit cependant des dérivés définis. Ainsi l'ammoniaque la transforme en γ -dinitroniline α ; l'aniline, en dinitrodiphénylamine fusible à 153° ; la soude enfin en α -dinitrophénol.

TRINITROTOLUÈNE. — On en connaît deux : celui décrit par Wilbrand (1864, t. I, p. 365) et par M. Tiemann (t. 14, p. 297) ; l'au-

teur le désigne par α , et le γ -trinitrotoluène de MM. Beilstein et Kuhlberg (t. 14, p. 294).

L' α -trinitrotoluène présente une grande analogie avec la trinitrobenzine. Il cristallise en tables orthorhombiques (faces m , $h^1 a^1$; rapport des axes 0,7586 : 1:0,5970), Sa combinaison avec l'aniline $C^6H^2CH^3(AzO^2)^3 + AzH^2C^6H^5$ cristallise en longues aiguilles rouges fusibles à 83-84°. La combinaison avec la diméthylaniline est en aiguilles d'un violet foncé.

Le γ -trinitrotoluène de Beilstein et Kuhlberg est un mélange de deux isomères, l'un, β , fusible à 112° et l'autre, γ , fusible à 104° que l'on sépare facilement par cristallisation dans l'alcool. La modification β est plus soluble dans l'alcool; elle se dissout en outre dans le sulfure de carbone, laissant la modification γ qu'on fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Le γ -trinitrotoluène est très peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'éther, l'acétone, la benzine. Elle cristallise en petites tables hexagonales jaunâtres, du type orthorhombique (faces h^1 , $b^1/2$, h^2 , $a^1/2$, p ; rapport des axes = 0,9373 : 1 : 0,6724). Il se combine aux amines. Mis en digestion avec de l'ammoniaque alcoolique, le γ -trinitrotoluène se convertit en γ -dinitrotoluidine fusible à 192-193°, soluble seulement dans l'acide acétique bouillant et dans l'acétone. L'aniline bouillante le transforme de même en γ -dinitrocrésylphénylamine $C^6H^2(AzO^2)CH^3AzHC^6H^5$, qui fond à 142° et se dépose en aiguilles orangées. Enfin la soude, qui colore le γ -trinitrotoluène en rouge, paraît le convertir en un dinitrocrésol.

β -Trinitrotoluène. — Il cristallise en lamelles d'un blanc éclatant ou en aiguilles aplaties, fusibles à 112°. L'acétone l'abandonne en gros prismes limpides, du type anorthique. Traité par l'ammoniaque alcoolique, il donne une dinitrotoluidine fusible à 94°, soluble dans l'alcool bouillant, l'éther, l'acide acétique et surtout l'acétone; soluble aussi dans HCl concentré, ce qui n'a pas lieu pour la γ -dinitrotoluidine.

Les composés trinitrés ci-dessus peuvent se diviser en deux groupes. L'un de ces groupes comprend la trinitrobenzine α , la picramide, le trinitrotoluène α , dans lesquels les groupes AzO^2 occupent les positions 1. 3. 5 et qui forment avec l'aniline, etc., des combinaisons moléculaires.

Le second groupe comprend les dérivés trinitrés que l'ammoniaque ou l'aniline convertissent en une amine dinitrée.

**Sur les produits d'addition des dérivés nitrés avec
les hydrocarbures; par M. P. HEPP (1).**

Les combinaisons de la *trinitrobenzine* avec la benzine et la naphthaline ont déjà été décrites (t. 30, p. 4).

α-Trinitrotoluène et naphthaline $C^{10}H^8C^7H^5(AzO^2)^3$. — Aiguilles fusibles à 97-98°. Le trinitrotoluène α se combine aussi à l'anthracène, en donnant des aiguilles rouges assez solubles dans la benzine. Il ne s'unit pas à la benzine elle-même.

β-Trinitrotoluène et naphthaline. — La combinaison se dépose du mélange des solutions alcooliques chaudes en aiguilles jaunâtres, fusibles à 100°.

γ-Trinitrotoluène et naphthaline. — Aiguilles jaunâtres, fusibles à 88-89°.

Métadinitrobenzine et naphthaline. — La combinaison se dépose par l'évaporation du mélange des solutions de benzine en grandes aiguilles dures et brillantes qui fondent à 52-53°. Elle perd facilement de la naphthaline à l'air.

Paradinitrobenzine et naphthaline. — La combinaison s'obtient par le mélange des solutions alcooliques. Elle se dépose lentement en longues et fines aiguilles blanches peu solubles dans l'alcool (on peut séparer ainsi la méta-de la paradinitrobenzine). Elle fond à 118-119°.

Dinitrotoluène et naphthaline. — Les solutions benziniques fournissent des aiguilles fusibles à 60-61°. Toutes ces combinaisons ont lieu molécule à molécule.

ED. W.

**Sur les bromhydrates et les iodhydrates des bases aromatiques;
par M. W. STAEDEL (2).**

M. A. W. Hofmann a déjà étudié les sels formés par l'aniline avec les acides bromhydrique et iodhydrique.

L'auteur a préparé les sels correspondants de quelques homologues de l'aniline. Ces substances cristallisent généralement très bien; elles ont une réaction acide et peuvent dissoudre des quantités considérables d'aniline sans devenir neutres.

Les sels formés par la paratoluidine et par la méta-nitraniline ne cristallisent que difficilement.

G. DE B.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 215, p. 375 à 380.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 28.

Sur la méthylation et l'éthylation de l'aniline et de la toluidine;
par MM. H. REINHARDT et W. STAEDEL (1).

En chauffant les iodhydrates ou les bromhydrates des amines aromatiques primaires avec l'alcool méthylique ou éthylique, on réalise aisément la transformation en bases secondaires ou tertiaires. On emploie en général un léger excès d'alcool (5-10 0/0) et on chauffe à 125° pour les iodhydrates, à 145-150° pour les bromhydrates.

On a ainsi obtenu la mono-et la diéthyl-orthotoluidine, qui n'avaient pas été décrites jusqu'ici.

La monoéthyl-orthotoluidine bout à 213-214°. Son dérivé acétylé bout à 254-256°.

La diéthyl-orthotoluidine bout à 208-209° (baromètre 755 millimètres). Les rendements en bases tertiaires sont excellents; ils varient de 90-98 0/0 du rendement théorique. En revanche, les bases secondaires se forment en grande quantité (28-53 0/0 du rendement théorique).

G. DE B.

Sur l'éthylaniline n

ELLER (2).

On ajoute peu à peu 1 partie d'éthylanilide à 4 parties d'acide azotique ($d = 1,52$) refroidi. Après avoir agité pendant de quelque temps, on verse le liquide dans beaucoup d'eau. Il se sépare des lamelles blanches d'un composé nitré; $C^6H^4(AzO^2)(AzC^2H^3C^2H^3O)$ qu'on purifie par cristallisation.

Ce corps est peu soluble dans l'eau, insoluble dans la ligroïne et le sulfure de carbone, soluble dans l'alcool et la benzine. Il fond à 117°,5.

Par saponification avec la potasse aqueuse, on obtient l'éthylaniline nitrée $C^6H^4(AzO^2)(AzH.C^2H^3)$, sous la forme d'une masse cristalline, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi des cristaux jaunes, fusibles à 95-95°,5 solubles dans l'alcool, l'éther, et la benzine.

G. DE B.

Sur les dérivés diméthylés des xyldines, de la métachloraniline et de la métaphénétidine; par MM. H. de BAUR et W. STAEDEL (3).

La xyldine commerciale, traitée par l'acide bromhydrique, donne deux sels très caractérisés; l'un, moins soluble dans l'eau,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 29.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 31.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 32.

cristallise en aiguilles; c'est le bromhydrate d' α -amidométhylène $C^6H^3(CH^3)_{(4)}(CH^3)_{(3)}(AzH^2)_{(4)}$; le second sel renferme probablement de l' α -amidoorthoxylyène.

Ces deux sels chauffés pendant 8 heures à 150° avec deux molécules d'alcool méthylique, se transforment en bromhydrates de xylidines diméthylées.

La *diméthylxylidine* $C^6H^3(CH^3)_{(4)}(CH^3)_{(3)}(Az[CH^3]_2)_{(4)}$, forme un liquide incolore, bouillant à $203-205^\circ$.

La deuxième diméthylxylidine ressemble au corps précédent; elle bout à $200-202^\circ$.

Diméthyl-métachloroaniline $C^6H^4(Cl)_{(4)}(Az[CH^3]_2)_{(3)}$. On obtient cette base d'une manière analogue aux précédentes en partant de la métachloraniline.

C'est un liquide incolore, qui bout à $231-233^\circ$; ses sels cristallisent facilement. Ce corps donne facilement un dérivé nitrosé, dont le chlorhydrate $C^6H^3(Cl)(AzO)(AzC^2H^6)HCl$ cristallise en lamelles d'un jaune d'or.

Diméthyl-phénétidine $C^6H^4(OC^2H^5)_{(4)}(AzC^2H^6)_{(4)}$. — Elle forme un liquide incolore. Son dérivé nitrosé donne un chlorhydrate cristallisant en lamelles d'un jaune d'or.

G. DE B.

Action de l'iode sur la diphenylsulfocarbamide mono et dinitrée; par M. S.-M. LOSANITSCH (1).

L'auteur a traité une solution alcoolique chaude de diphenylsulfocarbamide métadinitrée, fusible à 160° , par un excès d'iode. Après réaction, on enlève l'alcool par distillation dans un courant de vapeur d'eau. On obtient comme résidu une masse molle, jaunâtre et un liquide jaune. Ce dernier cristallise par le refroidissement; les cristaux sont formés par de l'iodhydrate de trinitro-triphenylguanidine. L'eau-mère additionnée de potasse, donne de la métanitriline fusible à 112° .

La masse pâteuse jaunâtre a été traitée par la potasse aqueuse diluée; la nitrophénylmonosulfo-uréthane se dissout, tandis que la dinitrodiphenylcarbamide reste insoluble.

En faisant agir de la même manière l'iode sur une dissolution alcoolique de méta-nitro-diphenylsulfocarbamide, fusible à 155° , on a obtenu un mélange des corps suivants: nitriline, phénylsénévol, métanitrophénylmono-uréthane, métanitrotriphenylguanidine.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 49.

Phénylmonosulfo-uréthane méthanitrée $\text{CS} \begin{array}{l} \nearrow \text{AzH.C}^6\text{H}^4.\text{AzO}^3 \\ \searrow \text{OC}^2\text{H}^5 \end{array}$.

Outre le mode de formation indiqué plus haut, on obtient cette substance à côté de la *m*-dinitro-diphénylcarbamide en traitant une dissolution alcoolique de méthanitraniline par le sulfure de carbone en présence d'un alcali.

Le produit cristallise dans l'alcool en prismes jaunes, volumineux; il fond à 115°, est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau.

La *métadinitro-diphénylcarbamide* $\text{CO}(\text{AzH.C}^6\text{H}^4.\text{AzO}^3)^2$ cristallise dans l'alcool en aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 233°.

Méta-trinitrotriphénylguanidine $\begin{array}{c} \nearrow \text{AzH.C}^6\text{H}^4.\text{AzO}^3 \\ \text{C}=\text{Az.C}^6\text{H}^4.\text{AzO}^3 \\ \searrow \text{AzH.C}^6\text{H}^4.\text{AzO}^3 \end{array}$.

Ce corps cristallise en lamelles jaunes, brillantes, fusibles à 189°, solubles dans l'alcool chaud. Il est décomposé par la potasse.

Métanitrotriphénylguanidine $\begin{array}{c} \nearrow \text{AzH.C}^6\text{H}^4.\text{AzO}^3 \\ \text{C}=\text{Az.C}^6\text{H}^5 \\ \searrow \text{AzH.C}^6\text{H}^5 \end{array}$

ou

$\begin{array}{c} \nearrow \text{AzH.C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}=\text{Az.C}^6\text{H}^4.\text{AzO}^3 \\ \searrow \text{AzH.C}^6\text{H}^5 \end{array}$. — Cette substance cristallise dans l'alcool en

lamelles jaunes, fusibles à 159°.

G. DE B.

Sur les produits de condensation de l'œnanthol;

par M. W. PERKIN (1).

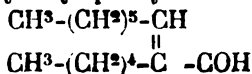
1. — *Action de la potasse alcoolique sur l'œnanthol.* — On obtient de l'acide heptylique et un acide $\text{C}^{14}\text{H}^{26}\text{O}^2$, bouillant entre 270° et 290°. Parmi les produits de condensation on obtient une aldéhyde $\text{C}^{14}\text{H}^{26}\text{O}$ (huile incolore bouillant à 277-279°), ainsi qu'une huile jaune pâle, possédant une odeur désagréable, un goût brûlant, bouillant à 330-340° et étant probablement une aldéhyde $\text{C}^{28}\text{H}^{50}\text{O}$.

2. — *Action du chlorure de zinc sur l'œnanthol.* — On agite l'œnanthol avec de l'eau et on ajoute peu de chlorure de zinc; la réaction est violente. Le produit principal est $\text{C}^{14}\text{H}^{26}\text{O}$. L'anhydride acétique déshydrate ce produit et donne $\text{C}^{28}\text{H}^{50}\text{O}$. Ce dernier composé, fondu avec de la potasse, donne des acides heptylique et hexylique. L'hydrogène naissant convertit $\text{C}^{14}\text{H}^{26}\text{O}$ en

(1) *Chemical News*, t. 46, p. 273 et 299.

alcool $C^{14}H^{28}O$, bouillant à 270-275°. $C^{14}H^{26}O$ en s'oxydant fournit principalement des acides heptylique et hexylique. Il se forme de petites quantités d'un acide ayant probablement la formule $C^{14}H^{26}O^2$. La potasse alcoolique agissant sur $C^{14}H^{26}O$ donne de l'acide heptylique et un acide $C^{14}H^{26}O^2$ bouillant à 275-280°.

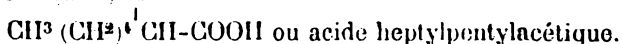
L'auteur conclut de ses recherches que le composé $C^{14}H^{26}O$ est une aldéhyde hexylpentylacrylique ayant la constitution



3. — *Action de l'hydrogène naissant sur l'œnanthol.* — L'hydrogène naissant, agissant sur l'œnanthol, fournit en outre de l'alcool heptylique, produit principal de la réaction, une petite quantité d'autres produits bouillant à une température élevée et que l'auteur a étudiés. On dissout l'œnanthol dans l'acide acétique et on ajoute de l'amalgame de sodium renfermant 2 0/0 de sodium. Quand l'action est terminée, on ajoute de l'eau; on sépare l'huile et on la distille sous une pression de 30 cm. Au-dessous de 200° on recueille principalement de l'œnanthol et de l'alcool heptylique et au-dessus de cette température l'aldéhyde $C^{14}H^{26}O$ et l'alcool $C^{14}H^{28}O$.

Au lieu d'effectuer la réduction de cette manière, on dissout l'œnanthol dans de l'éther; on ajoute de l'eau et on traite par le sodium. La couche aqueuse renferme de l'acide heptylique. L'éther est distillé. On recueille les produits passant de 250 à 310°. Ces produits renferment une aldéhyde cristalline, fondant à 29°,5, passant entre 266 et 268° et ayant la composition $C^{14}H^{26}O$. Ils renferment également une substance huileuse se solidifiant à — 10°, bouillant à 320°, réduisant le nitrate d'argent ammoniacal et ayant la formule $C^{21}H^{40}O$.

L'aldéhyde $C^{14}H^{28}O$ fournit en s'oxydant des acides heptylique et hexylique. Avec l'oxyde d'argent, on obtient une petite quantité d'un acide ($C^{14}H^{28}O^2$) bouillant à 310°. L'hydrogène naissant la transforme en alcool $C^{14}H^{30}O$, bouillant à 270-275°. L'aldéhyde et l'acide ainsi obtenus sont isomériques avec les aldéhyde et acide myristique. L'aldéhyde myristique fond à 53°,8 tandis que l'aldéhyde de l'auteur fond à 29°,5. L'auteur donne à l'acide la constitution $CH^3-(CH^2)_4-CH^2$



Sur les acides citrique et tartrique; par M. B.-J. GROSJEAN (1).

Ce travail renferme de nombreux faits parmi lesquels nous citerons les suivants :

— L'acide citrique placé dans l'air sec y perd lentement 8,57 0/0 d'eau.

— Quand on concentre une solution d'acide tartrique jusqu'à ce qu'elle commence à cristalliser, il se forme 26 0/0 d'acide métatartrique. Pour ramener l'acide métatartrique à l'état d'acide ortho-, on dilue la solution et on la fait bouillir pendant deux heures. Après avoir dilué la solution, si on la laissait reposer à la température ordinaire, la transformation serait beaucoup plus lente; elle ne serait complète qu'au bout de plusieurs mois.

— L'acide sulfurique diminue beaucoup la solubilité de l'acide tartrique. Une solution saturée à chaud d'acide tartrique dans l'acide sulfurique dilué laisse déposer beaucoup plus de cristaux qu'une solution aqueuse saturée à chaud.

— Les sulfates alcalins en solution suffisamment concentrée fournissent des tartrates alcalins en présence de tartrate de chaux.

— Dans le dosage de l'acide tartrique à l'état de bitartrate si l'on est en présence d'une quantité notable d'acide sulfurique, les résultats sont d'environ 1 0/0 au-dessus de la vérité. X. R.

Oxydation de la cellulose; par M. C. CROSS (2).

En faisant bouillir de la cellulose avec 60 % d'acide nitrique, on obtient une substance amorphe qui par lavages se gonfle et donne une masse gommeuse dont la formule est $C^{18}H^{20}O^{16}$. Ce composé, que l'auteur appelle oxycellulose, fournit un éther trinitrique. X. R.

Sur le méthylbenzoyle bromé (acétophénone);

par M. R. MÖHLAU (3).

Les divers procédés de préparation du méthylbenzoyle bromé tendent tous à éviter l'action de l'acide bromhydrique, qui se forme pendant la réaction sur le corps bromé à l'état naissant. L'auteur recommande le procédé suivant, qui a fourni les meilleurs rendements :

On dissout 100 grammes de méthylbenzoyle dans 500 grammes

(1) *Chemical News*, t. 46, p. 239.

(2) *Chemical News*, t. 46, p. 240.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2464.

d'acide acétique cristallisable, et on introduit peu à peu dans le mélange, à la température ordinaire, 135.5 grammes de brome; il ne se produit d'abord aucune réaction. On laisse reposer une heure et, au bout de ce temps, on chauffe peu à peu au bain-marie; aussitôt que le liquide est décoloré, on cesse de chauffer, et on précipite par l'eau. Le méthylbenzoyl bromé se précipite sous la forme d'une huile jaune, qui se prend, au bout de vingt-quatre heures, en une masse cristalline, tandis que le liquide sur-nageant est lui-même rempli de magnifiques prismes incolores de la même substance. On rassemble le tout sur filtre, on essore et on sèche les cristaux dans du papier. On obtient ainsi 133 gr. du produit tout à fait pur, soit 80 0/0 du rendement théorique.

H. G.

Action du méthylbenzoyl bromé sur les phénols,

par M. R. MÖHLAU (1).

Le méthylbenzoyl bromé peut être considérée comme un bromure d'acide (2); c'est, en effet, un bromure de méthyle dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par le radical benzoyl.

L'auteur a cherché à obtenir, à l'aide de ce corps, de véritables éthers du phénol.

Lorsqu'on chauffe le phénol lui-même avec le méthylbenzoyl bromé, il ne se produit aucune réaction, et on ne remarque aucun dégagement d'acide bromhydrique; la réaction a lieu, au contraire, si l'on emploie le phénol-sodium. On a préparé ainsi les deux éthers suivants :

Éther phénylique de l'acétophénone, $C^6H^5 \cdot CO \cdot CH^3 \cdot O \cdot C^6H^5$.

— On fait bouillir au réfrigérant ascendant 40 grammes de méthylbenzoyl bromé avec 100 cc d'une solution alcaline de phénate de sodium, jusqu'à ce que l'odeur caractéristique du méthylbenzoyl bromé ait disparu. Le corps huileux, qui s'est formé, cristallise par refroidissement; on le purifie par cristallisations répétées dans l'alcool. Cet éther est fusible à 72°, distille avec la vapeur d'eau et ne peut être distillé sans une légère décomposition. La potasse en fusion le décompose en phénol et en méthylbenzoyl.

Éther phénylique paranitré du méthylbenzoyl,

$C^6H^5 \cdot CO \cdot CH^3 \cdot O \cdot C^6H^4 \cdot AzO^2$.

— Ce corps se prépare en chauffant une solution aqueuse con-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2497.

(2) C'est là une manière de voir tout à fait particulière à l'auteur.

centrée d'une partie de paranitrophénate de sodium avec dix parties de méthylbenzoyle bromé, jusqu'à ce que le corps huileux se prenne en une masse cristalline; le produit obtenu est purifié par cristallisation dans l'alcool. Prismes légèrement colorés en jaune, fusibles à 144°, peu solubles dans l'alcool et l'acide acétique cristallisable, insolubles dans l'eau; quand on le réduit en solution acétique, on le transforme partiellement en paramidophénol et méthylbenzoyle.

La potasse en fusion le décompose en paranitrophénate de potassium et en acide benzoïque; cet acide est un produit de décomposition ultérieure du méthylbenzoyle, qui s'est formé d'abord.

L'orthonitrophénol n'a fourni aucun éther caractérisé.

H. G.

1° Action des solutions de sel marin sur la cong lutine de la graine de lupin.

2° Sur les albuminoïdes des amandes de pêche et des tourteaux de sésame.

3° Action des solutions de sel marin sur la légumine.
par M. H. RITTHAUSEN (1).

Sous ces titres, l'auteur publie trois mémoires qui sont le développement de notes préliminaires dont nous avons rendu compte t. 38, p. 38. Il résulte de ces recherches que l'albuminoïde retiré autrefois par lui des graines de lupin, la *cong lutine*, ainsi que l'albuminoïde des légumineuses (pois, fèves, vesce), la *légumine*, ne constituent pas des principes immédiats, et qu'on peut les séparer par l'eau salée en une portion insoluble et une partie soluble. A la première, il réserve le nom de légumine, et à la seconde, celui de cong lutine.

Ces deux matières se distinguent nettement par la composition, comme on le verra par les chiffres suivants :

- I. — Cong lutine de lupin, soluble dans l'eau salée à 5 0/0.
- II. — Légumine de lupin, insoluble dans l'eau salée.
- III. — Cong lutine extraite par l'eau salée à 5 0/0 de la légumine de pois.
- IV. — Légumine de pois, insoluble dans l'eau salée.
- V. — Légumine de fèves, insoluble dans l'eau salée.
- VI. — Moyenne des analyses des albuminoïdes des amandes douces et amères, des amandes de pêche et des noisettes.

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 26, p. 422, p. 440 et p. 504.

	I	II	III	IV	V	VI
C. . . .	50,16	51,36	51,62	51,34	52,19	50,57
H. . . .	7,03	6,97	6,96	6,98	7,06	6,88
Az . . .	18,67	17,50	18,26	17,48	17,76	18,63
S. . . .	1,07	0,59	0,33	0,45	0,30	0,51
O. . . .	23,07	23,58	22,83	23,75	22,69	23,41

Conglutine. — Le produit brut retiré des graines de lupin, jaune ou bleu, par une lessive très faible de potasse et précipité de la solution par l'acide acétique, est redissous dans l'eau potassée, puis reprécipité au bout de quelques heures par les acides chlorhydrique ou acétique. Le dépôt lavé à l'eau, déshydraté par l'alcool et séché sur l'acide sulfurique, est mis en digestion avec une solution de chlorure de sodium à 5 0/0 qui dissout aisément la conglutine et laisse la légumine insoluble.

La liqueur claire obtenue par filtration ou décantation est additionnée de 5 à 6 volumes d'eau, ce qui reprécipite la majeure partie de la conglutine dissoute.

La portion qui reste dans la liqueur se précipite à l'état de combinaison cuivrique, lorsqu'on y ajoute du sulfate ou de l'acétate de cuivre.

La conglutine se dissout aussi très facilement dans une solution saturée de chlorure de sodium. Elle fond à une température notablement inférieure au point de fusion des autres albuminoïdes ; la masse liquide mousse beaucoup en se décomposant.

Les albuminoïdes des amandes, de la noisette et de l'amande de pêche, ressemblent à la conglutine du lupin. Purifiées, elles se dissolvent comme elle dans l'eau salée et se précipitent par addition d'eau ; si les infusions de ces graines dans l'eau salée ne précipitent par un excès d'eau qu'à l'aide de quelques gouttes d'acide, cela tient à la présence d'un alcali ; l'albuminoïde existe, en effet, dans ces graines, sous la forme de combinaison potassique.

Malgré ces ressemblances, l'auteur est cependant porté à distinguer ces albuminoïdes de la conglutine à cause de leur teneur beaucoup plus faible en soufre (analyse VI). Il est de même de l'albuminoïde soluble dans l'eau salée qui accompagne la légumine dans les pois, et qui non seulement est pauvre en soufre, mais renferme 1,5 0/0 de carbone en plus (analyse III).

L'eau salée extrait des tourteaux de sésame, à une température de 40°, un albuminoïde qui se dépose par le refroidissement sous

forme de graines denses (12 0/0 de la matière employée). Ce corps diffère de la conguline par un excès de 0,8 0/0 de carbone.

Légumine. — Telle qu'elle existe dans les graines de lupin et de légumineuses, elle n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau salée à 5 0/0 ; elle n'acquiert cette propriété que par la dissolution dans l'eau potassée, et encore faut-il que le contact soit prolongé pendant quelques heures.

Dans cette action de la potasse très étendue, il ne se forme pas de produits de décomposition.

A. H.

Présence d'acides gras libres dans les graisses végétales ;
par MM. ERNEST SCHMIDT et H. ROEMER (1).

Les coques du Levant renferment une grande quantité (23,6 0/0) d'une graisse blanche et acide contenant 9,2 0/0 d'acide stéarique libre. On a isolé cet acide, qui fond à 66-68° et bout à 286-288° sous une pression de 100 millimètres, et établit son identité par l'analyse et l'étude de son sel de baryum et de ses éthers méthylique et éthylique.

D'après les auteurs, la *ménispermine* du commerce serait presque entièrement formée d'acide stéarique.

Le beurre de muscade renferme 3-4 0/0 d'acides libres : ces acides sont de l'acide myristique et une petite quantité d'acide stéarique ; on a pu les séparer par la distillation fractionnée dans le vide, le premier bouillant à 248° sous une pression de 100 millimètres.

Enfin, la *graisse de laurier* renferme une certaine proportion d'acides libres (2-3 0/0 du poids des fruits) ; ces acides forment un mélange complexe où les auteurs pensent avoir reconnu la présence de l'acide palmitique.

AD. P.

Sur la cyanométhine ; par M. E. VON MEYER (2).

On prépare la cyanométhine $C^6H^9Az^3$ au moyen du cyanure de méthyle (6 p.) et du sodium (1 p.) en opérant exactement comme pour la cyanéthine (voy. t. 36, p. 332). Cette base donne avec le nitrate d'argent un précipité cristallisé en rhomboédres ayant pour formule $(C^6H^9Az^3)^2AzO^3Ag$; elle fournit des précipités amorphes avec l'acétate de plomb et les chlorures de mercure et de baryum.

(1) *Archiv. der Pharmacie* (3), t. 524, p. 34.

(2) *Journal für praktische Chemie* t. 27, p. 152.

Traitée en solution acétique par l'acide nitreux, la cyanométhine échange AzH^2 contre OH et fournit le corps $\text{C}^6\text{H}^7\text{Az}^2\text{OH}$, fusible à 194° ; le nitrate de cette nouvelle base $\text{C}^6\text{H}^8\text{Az}^2\text{O} \cdot \text{AzO}^3\text{H}$ cristallise en longues aiguilles solubles dans l'alcool bouillant; l'addition de nitrate d'argent ammoniacal à une solution de ce nitrate fournit un précipité cristallin ayant pour composition $\text{C}^6\text{H}^7\text{Az}^2\text{O} \cdot \text{Ag}$.

Le brome réagit sur la cyanométhine en solution acide, en donnant un précipité rouge qui est un mélange de bromhydrate, de bromocyanométhine et d'un polybromure; en traitant par l'acide sulfureux une solution aqueuse de ce précipité et en évaporant, on obtient le bromhydrate en beaux cristaux. La bromocyanométhine $\text{C}^6\text{H}^8\text{BrAz}^3$ se présente en aiguilles fusibles à $141-142^\circ$; par l'action de l'acide nitreux, elle se convertit en une base oxygénée ayant pour formule $\text{C}^6\text{H}^7\text{BrAz}^2\text{O}$. AD. F.

Sur le méthylbenzoyle-anilide (acétophénone-anilide);

par M. R. MÖHLAU (1).

En faisant agir le méthylbenzoyle bromé sur l'aniline, on obtient le méthylbenzoyle-anilide ou le phénylisoindol, suivant la température de la réaction. Dans ce mémoire, l'auteur étudie spécialement le premier de ces corps et ses dérivés.

Méthylbenzoyle-anilide, $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{AzH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$. — On mélange dans une capsule de porcelaine molécules égales de méthylbenzoyle bromé (5 grammes) et d'aniline (2.5 grammes); on agite jusqu'à dissolution complète; on refroidit alors la capsule en la plaçant dans l'eau glacée pendant deux minutes; le mélange se prend en une masse cristalline d'un jaune clair; on pulvérise, et on chauffe avec l'acide chlorhydrique ($d = 1.12$).

Il reste une petite portion insoluble, qui a pu être analysée après cristallisation dans l'alcool; elle renferme $\text{C}^{16}\text{H}^{13}\text{BrO}^2$, et présente, par conséquent, une composition analogue à celle des chlorures d'isoindol, $\text{C}^{16}\text{H}^{13}\text{ClO}^2$, obtenus par M. Staedel; ce sont de petits prismes fusibles à $195-196^\circ$.

Quant à la partie soluble dans l'acide chlorhydrique, on obtient, par refroidissement, de petits prismes incolores qui constituent le méthylbenzoyle-anilide; il en reste une certaine quantité en solution, qu'il est avantageux de précipiter par la soude caustique.

En chauffant le méthylbenzoyle-anilide avec la potasse caustique,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2466.

on sent une odeur caractéristique de phénylcarbylamine; par refroidissement, on obtient de petits cristaux rouges, contenant du potassium; c'est peut-être le corps $\text{C}^6\text{H}_5.\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix} \text{AzK}$.

Lorsqu'on réduit le méthylbenzoyle-anilide par le zinc et l'acide acétique, ce corps est décomposé en méthylbenzoyle et aniline.

Le chlorhydrate de méthylbenzoyle-anilide se prépare en faisant passer un courant de gaz HCl dans une dissolution de la base dans l'éther. Ce sont de petits cristaux prismatiques qui sont décomposables par l'eau chaude.

On obtient le bromhydrate de méthylbenzoyle bromé sur l'aniline à la température ordinaire; on le prépare en dissolvant, dans l'éther, le méthylbenzoyle-anilide dans l'acide bromhydrique; ce sel est décomposable par l'eau.

Le dérivé acétylé, $\text{C}^6\text{H}_5.\text{CO}.\text{CH}_3$, se prépare en chauffant, au réfrigérant ascendant, une solution d'acétylène et de méthylbenzoylchlorure avec de l'acide chlorhydrique; le produit se fait cristalliser dans l'alcool absolu; les cristaux rhombiques, fusibles à 126-127°, insolubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool que dans l'éther et la benzine.

Le méthylbenzoyle-anilide se prépare en faisant passer un courant de gaz HCl dans une dissolution de la base dans l'éther. Ce sont de petits cristaux prismatiques qui sont décomposables par l'eau chaude.

Le dérivé benzoylé, $\text{C}^6\text{H}_5.\text{CO}.\text{CH}^3 \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{C}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix} \text{Az}$, se prépare d'une manière analogue. Prismes incolores, fusibles à 144-145°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine. Ce corps peut être distillé sans décomposition et fournit avec ZnCl_2 une combinaison qui n'a pas encore été étudiée.

Action de l'acide nitreux sur le méthylbenzoyle-anilide. — Le méthylbenzoyle-anilide peut être considéré comme une amine secondaire; en le traitant par l'acide nitreux, l'auteur a, en effet, obtenu la nitrosamine; celle-ci ne se forme que si l'on opère en solution alcoolique; sinon, la réaction va plus loin, comme on le verra ci-dessous.

Nitroso méthylbenzoyle-anilide $\text{C}^6\text{H}_5.\text{CO}.\text{CH}^3 \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{C}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix} \text{AzO}$. — On fait passer un courant d'acide nitreux sur le méthylbenzoyle-anilide en suspension dans l'alcool à 95 0/0. Aussitôt que la dissolution est complète, l'opération est terminée; on précipite par l'eau, et

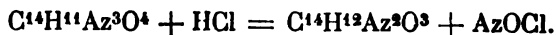
on obtient un produit huileux qui se prend en aiguilles et qu'on fait cristalliser dans l'alcool étendu. Aiguilles prismatiques, fusibles à 73°, insolubles dans l'eau et solubles dans les dissolvants ordinaires. Ce corps se décompose lorsqu'on le chauffe, soit seul, soit avec l'acide chlorhydrique ou la soude caustique. La potasse alcoolique le dissout avec un dégagement gazeux, et on obtient par refroidissement les cristaux rouges déjà obtenus directement avec le méthylbenzoyle-anilide. Ce corps se comporte comme les autres nitrosamines et fournit la réaction de Liebermann; il se produit une belle coloration bleue qui disparaît, lorsqu'on étend d'eau et qu'on ajoute de la soude caustique, et se reforme lorsqu'on agite le liquide au contact de l'air.

L'auteur n'a pu obtenir l'hydrazine correspondante. On ne peut réduire par l'étain et l'acide chlorhydrique, ce dernier décomposant la nitrosamine. En employant le chlorure stanneux, l'amalgam de sodium ou le zinc et l'acide acétique, on n'obtient aucun résultat : ou bien le méthylbenzoyle-anilide est régénéré; ou bien la réaction va plus loin, et ce corps se scinde en méthylbenzoyle et aniline.

Nitrosométhylbenzoyle-nitranilide, $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{AzO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^5 > \text{Az} \cdot \text{AzO} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$

Lorsqu'on fait passer l'acide nitreux sur le méthylbenzoyle-anilide, en suspension, non plus dans l'alcool, mais dans l'acide acétique cristallisable bien refroidi, jusqu'à coloration verte de la solution, on obtient, en laissant déposer celui-ci à la température ordinaire, des lamelles qu'on lave avec de l'acide acétique étendu et qu'on fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Ce corps, peu soluble dans l'alcool, même bouillant, se dissout facilement dans l'éther; la potasse alcoolique et l'acide chlorhydrique le décomposent; il se décompose également lorsqu'on le chauffe, ce qui empêche de déterminer son point de fusion. Il fournit la réaction de Liebermann et se rattache par conséquent aux nitrosamines; la position qu'occupe le groupe AzO^2 dans ce corps a été déterminée par l'étude du méthylbenzoyle-nitranilide qui en dérive.

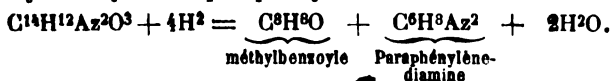
Méthylbenzoyle-nitranilide, $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{AzO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^5 > \text{AzH}$. — Lorsqu'on fait bouillir pendant quelque temps une solution alcoolique du corps précédent avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, il se dépose des aiguilles jaunes; on obtient un résultat plus rapide encore en faisant passer un courant de gaz HCl sur le corps en suspension dans l'alcool. La réaction a lieu selon l'équation :



Le méthylbenzoyle-nitranilide n'est guère soluble que dans l'acide acétique cristallisable. Longues aiguilles jaunes d'or, fusibles à 167°. En traitant la nitranilide par l'acide nitreux, on régénère de nouveau la nitrosamine dont elle dérive.

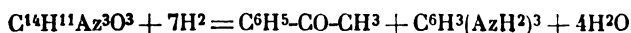
Le méthylbenzoyle-nitranilide fournit de l'acide benzoïque lorsqu'on le chauffe avec une solution aqueuse d'acide chromique à 50/0.

En réduisant le méthylbenzoyle-nitranilide par le zinc et l'acide acétique, ou mieux l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient le méthylbenzoyle et la paraphénylène-diamine :



Cette décomposition permet de déduire avec certitude la constitution des deux dérivés décrits : elle démontre que le groupe AzO^2 est contenu dans le reste anilide et non dans le groupe phényle du méthylbenzoyle ; la formation de paraphénylène-diamine prouve ensuite que ce groupe AzO^2 occupe la position *para* par rapport au groupe AzH ou Az-AzO .

Action de l'acide nitrique sur le méthylbenzoyle-anilide. — En ajoutant, peu à peu, à la température ordinaire, un volume d'acide nitrique fumant à une solution de méthylbenzoyle-anilide dans l'acide acétique cristallisable, il se produit une vive réaction ; en refroidissant et en additionnant le mélange d'eau, on obtient des cristaux jaunes très peu solubles dans les dissolvants ordinaires et qu'on fait cristalliser dans l'acide acétique cristallisable bouillant. Prismes fusibles à 171-172°. Ce corps est un méthylbenzoyle-dinitranilide, de la formule $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}.\text{CH}^3 > \text{AzH} ; (\text{AzO}^2)^2\text{C}^6\text{H}^3$; il fournit de l'acide benzoïque, lorsqu'on le traite par les agents oxydants. Les réducteurs le décomposent en méthylbenzoyle et triamidobenzine, 1, 2, 4 ; la décomposition a lieu selon l'équation :



Ces réactions ne laissent aucun doute sur la constitution de le méthylbenzoyle-dinitranilide, telle qu'elle ressort de la formule indiquée ci-dessus.

H. G.

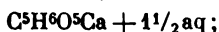
Action de l'acide nitrique sur les acides gras qui contiennent le groupe isopropyle ; par M. J. BREDT (1).

L'acide *méthyloxysuccinique*, découvert par M. Demarçay, peut être également obtenu par oxydation de l'acide isovalérique

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2318.

par l'acide nitrique (t. 37, p. 54). On peut aussi le préparer par le procédé suivant, qui n'est, du reste, qu'une modification de celui de M. Demarçay.

L'éther acétylacétique, étendu de plusieurs volumes d'éther, est additionné de la quantité théorique de cyanure de potassium et d'acide chlorhydrique concentré; au bout de quinze jours, on décante pour séparer le liquide du chlorure de potassium; on évapore, et il reste un sirop jaune; c'est le cyanure qu'on décompose par ébullition avec l'acide chlorhydrique; on chasse l'excès d'acide au bain-marie, et on extrait le résidu de l'évaporation par l'éther. On obtient ainsi une masse jaune, sirupeuse, qu'on transforme en sel de calcium; ce sel, peu soluble, renferme



l'acide libre, préparé à l'aide de ce sel, fond à 106° comme le produit d'oxydation de l'acide isovalérique.

Lorsqu'on fait agir l'acide nitrique sur l'acide isovalérique, il se forme, en outre, un acide nitré, dont le sel de calcium se trouve dans les eaux-mères du sel calcique de l'acide méthyloxysuccinique; on le décompose par l'acide oxalique, et on obtient, par évaporation, l'acide libre, sous la forme de tables brillantes; c'est l'acide nitro-isovalérique, $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CAzO^2CH^2COOH$. La constitu-

tion de ce corps ressort de l'étude de son produit de réduction, l'acide amido-isovalérique, identique à l'acide β -isovalérique, préparé par M. Heintz, en oxydant par le bichromate et l'acide sulfurique le sulfate de diacétonamine. L'acide nitro-valérique est le second acide nitré de la série grasse dans lequel l'existence d'un groupe AzO^2 est incontestable. L'auteur est porté à admettre la préparation prochaine de produits du même genre à l'aide du même procédé de nitration directe. L'analogie des corps de la série grasse et de la série aromatique semble d'autant mieux se produire qu'il y a, dans une molécule, plus d'atomes de carbone à la fois liés à un atome d'hydrogène et à trois autres atomes de carbone (liaison tertiaire).

Dans l'acide nitro-valérique, le groupe AzO^2 est combiné au troisième atome de carbone, dans la position β , par rapport au carboxyle. En le réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient, en effet, le chlorhydrate de l'acide β -isovalérique; ce corps, précipité par l'éther et quelques gouttes d'acide chlorhy-

drique, de sa dissolution dans l'alcool, cristallise en fines aiguilles, de la formule $C^5H^{12}AzO^2Cl + H^2O$.

L'acide libre, $C^5H^{11}AzO^2$, se prépare en décomposant le chlorhydrate par l'oxyde d'argent; il est précipité par l'éther de sa dissolution alcoolique, et fond vers 215° en se sublimant. Le sel de cuivre cristallise.

Outre les acides nitro-valérique et méthyloxysuccinique, il se produit encore un corps indifférent qui peut être séparé en distillant avec la vapeur d'eau le produit de la réaction de l'acide nitrique sur l'acide isovalérique; on traite les premières eaux de la distillation par le carbonate de soude, et on agite avec de l'éther. Le résidu de l'évaporation est différent suivant l'origine de l'acide isovalérique traité.

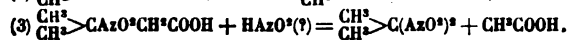
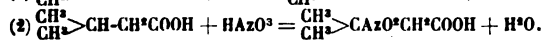
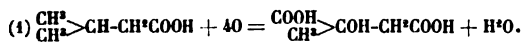
L'acide, préparé à l'aide de la racine de valériane, fournit un corps fusible à 50° , qui n'est autre que l'isopropane dinitré, $C^3H^6Az^2O^4$. C'est un produit de décomposition de l'acide nitro-valérique, et la proportion de ce corps augmente quand on se place dans des conditions défavorables à la formation de l'acide nitré.

L'isopropane dinitré se forme en quantité importante lorsqu'on traite l'acide isobutyrique par l'acide nitrique; c'est le seul produit qui semble se former pendant cette réaction.

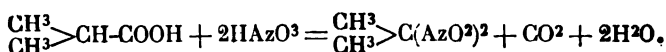
L'acide isovalérique, préparé à l'aide de l'alcool amylique de fermentation, fournit également les acides méthyloxysuccinique et nitro-valérique; mais le produit qui distille avec la vapeur d'eau n'est pas l'isopropane dinitré pur; il paraît être mélangé de butane dinitré, $\frac{CH^3}{C^2H^5} > C(AzO^2)^2$. Ce fait vient à l'appui de l'opinion exprimée par plusieurs auteurs qui considèrent l'acide isovalérique provenant de l'alcool amylique comme un mélange des acides isopropyl et méthyléthylacétique; ce dernier se comporterait comme l'acide isobutyrique, et ne fournirait ni dérivé nitré ni acide oxydicarbonique.

Les équations suivantes expriment les diverses réactions étudiées par l'auteur:

Par l'action de l'acide nitrique sur l'acide isovalérique, on obtient l'acide méthyloxysuccinique (1), l'acide nitro-valérique (2) ou l'isobutane dinitré: (3)



L'acide isobutyrique, soumis à l'action de l'acide nitrique, ne fournit, au contraire, que l'isopropane dinitré :



H. G.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Analyse quantitative des acides libres dans les substances végétales et animales ; par M. F. STUEHMANN (1).

La méthode Burstyn reposait sur ce que l'acide oléique et les autres acides gras contenus dans les huiles sont très solubles dans l'alcool, tandis que les huiles y sont relativement très peu solubles.

En agitant ainsi l'huile avec de l'alcool à 90 0/0, on sépare les acides des huiles et on les titre avec de l'alcali normal ; cette méthode laisse à désirer, vu qu'après avoir agité à six reprises différentes, on n'est pas parvenu à débarrasser l'huile complètement des acides gras ; du reste, la force attractive de l'huile pour les acides gras est tellement grande qu'une huile pauvre en acides peut même enlever partiellement ces derniers à une solution alcoolique.

La méthode de Fr. Hofmann est préférable et consiste à titrer la solution éthérée grasse par une solution alcoolique de soude ; le seul inconvénient se trouve dans l'altération facile de cette dernière solution, mais on peut la remplacer avec avantage soit par une solution aqueuse, soit par l'eau de baryte.

On procède de la façon suivante : 10 grammes d'huile sont fortement agités avec 100^{cc} d'alcool à 96° dont on connaît le titre acide, afin d'en tenir compte plus tard ; les huiles fixes sont préalablement traitées par un peu d'éther ; on ajoute ensuite au liquide quelques gouttes d'acide rosolique et l'on titre avec de l'eau de baryte (à peu près 7 grammes d'hydrate de Ba par litre).

E. KATSER.

Dosage de l'acide borique ; par M. Ed. SMITH (2).

Le principe de ce dosage est le suivant : une solution de borax traitée par une solution de sulfate de manganèse et additionnée

(1) *Journal für praktische chemie, Neue Folge*, 1881, t. 24, p. 506 à 512

(2) *Chemical News*, t. 46, p. 286.

d'un égal volume d'alcool laisse déposer la totalité de l'acide borique à l'état de sel de manganèse. On emploie pour effectuer la précipitation un volume connu d'une solution titrée de sulfate de manganèse ; on ajoute de l'alcool et on laisse la précipitation s'effectuer. On filtre, on évapore pour chasser l'alcool, et on titre le manganèse restant au moyen du permanganate de potasse. Par différence, on a le manganèse combiné à l'acide borique et, par suite, le poids de cet acide.

X, R.

Séparation du nickel et du cobalt ; par M. G. VORTHANN (1).

L'auteur propose de traiter à chaud par l'hypochlorite de sodium une solution ammoniacale de nickel et de cobalt renfermant du chlorure d'ammonium : le cobalt est complètement oxydé dans ces conditions et passe à l'état de sel lutécobaltique. Après le refroidissement de la liqueur, on étend d'eau et on ajoute de la potasse : le nickel est précipité à l'état d'oxydure, tandis que le cobalt reste en solution ; on filtre et on précipite le cobalt par l'hydrogène sulfuré.

Cette méthode permet de déceler des traces de l'un des deux métaux en présence de grandes quantités de l'autre, et est probablement applicable à l'analyse quantitative.

AD. F.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur un nouveau procédé industriel pour la fabrication de la pâte à papier ; par M. G. ARCHBOLD (2).

Le bois ou la paille, débités en menus fragments, est mis à macérer dans un lait de chaux ; au bout de 12 heures, on le sature d'acide sulfureux à une pression de 4 à 5 atmosphères : après 2 heures de contact, on lave la masse et on la traite sous pression par 3 0/0 de chlorure de calcium et 1/2 0/0 de sulfate d'aluminium en dissolution dans l'eau. On obtient ainsi une masse ressemblant à du coton, pouvant servir à fabriquer du papier d'une très grande finesse. Tous les débris d'origine végétale se prêtent bien à cette opération.

AD. F.

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 1.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 350.

REVUE DES BREVETS.

2997. — *Fabrication du sulfate d'alumine.* — M. CONRAD SEMPER, à Philadelphie (États-Unis); 7 juillet 1881. — L'objet de cette invention est la préparation de sulfate d'alumine exempt de fer, au moyen de minerais ferrugineux d'alumine, tels que la bauxite. Le principe du procédé est le suivant : si, à une solution de sulfate d'alumine contenant du fer, on ajoute une petite quantité d'une solution d'un sulfate métallique donnant un précipité floconneux avec le ferrocyanure de potassium, puis qu'on ajoute au mélange une solution de ferrocyanure de potassium, la totalité du fer est entraînée à l'état de bleu de prusse dans le précipité, qu'on peut séparer facilement du liquide.

La solution de sulfate d'alumine à purifier, dans laquelle on connaît la proportion de fer est d'abord traitée par le ferrocyanure de potassium (4 parties de prussiate pour 1 d'oxyde de fer). On filtre au filtre-pressé. La solution, colorée par du bleu de prusse, est additionnée alors successivement d'une petite quantité de solution de sulfate de cuivre et d'un excès de ferrocyanure de potassium. En passant une deuxième fois au filtre-pressé, on obtient une solution parfaitement incolore et exempte de fer.

3005. — *Fabrication du chlorate de soude.* — MM. J.-W. BORTOMLEY, à Widnes (Lancaster) et R.-F. STUART MOLESWORTH à Rochdale (Lancaster); 8 juillet 1881. — Ce brevet est relatif à la fabrication du chlorate de soude parfaitement pur. On commence par préparer une solution de bitartrate de soude en mélangeant des proportions équivalentes d'acide tartrique et de soude caustique ou carbonatée. D'autre part, on dissout du chlorate de potasse dans la plus petite quantité d'eau chaude possible et on ajoute cette solution à la solution de tartrate de soude. On laisse refroidir et on sépare le précipité de bitartrate de potasse formé. La solution de chlorate de soude surnageante est additionnée d'une petite quantité de lait de chaux, filtrée et concentrée pour faire cristalliser.

On extrait du bitartrate de potasse l'acide tartrique qu'on fait entrer dans l'opération suivante.

3072. — *Perfectionnements apportés à la fabrication de la pyroxylène.* — M. C.-F. CLAUS, à Mark Lane (Londres); 14 juillet 1881.

— La pyroxyline, qui sert à la fabrication d'une foule d'objets, a l'inconvénient d'être assez facilement inflammable, et même, dans certains cas, explosible.

L'inventeur a remarqué qu'en mélangeant à la solution de pyroxyline une quantité suffisante d'oxychlorure de zinc, ou de plomb, on pouvait réduire dans une grande proportion l'inflammabilité de cette substance. L'oxychlorure employé est parfaitement sec et réduit en poudre impalpable. On en emploie un poids égal à la quantité de pyroxyline.

543. — *Fabrication du savon*. — M. C.-S. HIGGINS, à Brooklyn (New-York); représenté par J. Boult, 323; High Holborn (Londres); 11 juin 1881. — L'invention est relative à la fabrication du savon dur. L'inventeur obtient celui-ci à très bon compte en y incorporant une résine. La résine se combine avec les alcalis pour donner une substance détersive, qu'on emploie depuis longtemps dans la fabrication des savons ordinaires. Elle ne demande pas de temps dans la fabrication, et est indiquée par la couleur jaune ou brune de ceux qui en contiennent. L'usage de la résine a l'avantage de devenir moins cassant et de conserver sa dureté. Jusqu'ici on n'a pas pu incorporer plus de 1/4 de résine; l'inventeur en incorpore 1/2 en lui conservant ses propriétés et sa dureté. On opère de la manière suivante : On saponifie 10 parties de suif avec de la soude caustique à 30°, puis on ajoute 10 parties de résine qu'on saponifie également (on emploie en tout 6 parties de lessive de soude). Quand la saponification est terminée et pendant que la masse est encore chaude et fluide, on ajoute 20/0 du poids du savon d'acide stéarique du commerce préalablement fondu.

9138. — *Extraction de la glycérine des lessives de savon*. — M. FR. VERSMANN, à New Charlton (Kent); 19 juillet 1881. — L'objet de cette invention est d'extraire la glycérine des lessives de savon, et de la séparer aussi complètement que possible des sels qui l'accompagnent et principalement du chlorure de sodium, du carbonate de soude et de la soude caustique. On commence par concentrer la solution et par enlever les sels qui se déposent. Après avoir laissé refroidir le liquide, on y fait passer un courant d'acide carbonique qui forme du bicarbonate de soude beaucoup moins soluble dans la glycérine que le carbonate ou la soude caustique. Le liquide est ensuite soumis à l'osmose, pour enlever

la petite quantité de sels restante. On évapore la solution aqueuse de glycérine obtenue et on livre le produit obtenu comme glycérine brute.

2745. — Traitement des matières animales fibreuses pour la fabrication d'engrais. — MM. ED. DAVIES, à Liverpool (Lancaster) et ED. MASSEY, à Dewsbury (York); 23 juin 1881. — Cette invention a pour but d'utiliser aussi avantageusement que possible, comme engrais, les déchets de laine, de poils, de soie, etc. Les moyens employés jusqu'ici, qui consistent à traiter ces déchets par des acides ou par de la vapeur sous pression, entraînent une assez grande perte de matières azotées et tendent à donner une masse carbonisée. Le but des inventeurs est de réduire la matière en poudre en perdant le moins possible de matières azotées. Pour y parvenir, ils chauffent celle-ci à une température de 180 à 250° dans une capacité close et remplie d'une atmosphère non oxydante, formée d'acide carbonique. On recueille l'ammoniaque qui se dégage. La matière peut être ensuite pulvérisée et employée.

Titres des brevets pris en Angleterre.

706. — Fabrication de matières colorantes pour teinture et impression. — M. J. LEVINSTEIN; à Manchester (Lancaster). — 9 février 1883.

715 et 716. — Perfectionnements apportés à la fabrication de la soude par le procédé à l'ammoniaque, M. L. MOND, Winington Hall, Northwich (Chester). — 9 février 1883.

718. — Fabrication du sucre d'amidon cristallisé. — MM. TH. SAKUWICZ et D. ROSENBLUM, à Varsovie (Pologne); représentés par M. G. Nawrocki, 124, Leipzigerstrasse, à Berlin. — 9 février 1883.

720. — Oxydation des alcools pour la production d'acides concentrés. — M. D. SANDMANN; à Charlottenburg (Prusse); représenté par M. Ed. Hughes, 5, Chancery Lane (London). — 9 février 1883.

732. — Traitement des minerais phosphatés. — W. W. STRYPE, à Wicklow (Irlande). — 9 février 1883.

737. — Production des solutions métalliques. — M. C. WRIGHT, 2, Castillain Road, Maida Vale (Middlesex). 9 fév. 1883.

747. — Traitement des minerais de fer et autres substances

minérales pour l'extraction du soufre et du phosphore. Préparation de phosphates. — MM. A. ADAIR et W. TOMLINSON, à Seaton Carew (Durham). — 10 février 1883.

748. — Fabrication des bichromates de potasse et de soude. — MM. O. et A. NEUHANS, à Elberfeld (Allemagne), représentés par M. JOHNSON, 47, Lincoln's Inn Fields (Middlesex). — 10 février 1883.

844. — Fabrication du nickel, du cobalt et des alliages de ces métaux avec d'autres métaux. — M. F. LÖTTER, à Alton. (Prusse). — 14 février 1883.

890. — Traitement de certains déchets secondaires ou résidus. — M. HOWELL, à Taibach (Clons). — 15 février 1883.

875. — Extraction des métaux chimiques. — M. J. CLARCK, à (Middlesex). — 17 février 1883.

897. — Préparation d'acides et de phosphates. Utilisation des scories. — M. (Middlesex), 22, Cromwell House, — 19 février 1883.

942. — Traitement des minerais et autres matières renfermant des métaux et séparés de ceux-ci. — MM. A. ANCEL et J.-M. THIOLLIER, à Paris; représentés par M. J. JOHNSON, 47, Lincoln's Inn Fields (Middlesex). — 20 février 1883.

944. — Séparation de l'or et d'autres métaux de leurs minerais. — M. A. SCOTT, 3, Harrington Mansions, Queen's Gate, South Kensington. — 20 février 1883.

969. — Fabrication du phosphate de chaux précipité et extraction du soufre des résidus de fabrication de la soude. — M. ED. LOMBARD, à Marseille; représenté par M. W. WELDON, Rede Hall, Burstow (Surrey). — 22 février 1883.

1043. — Traitement des minerais métalliques par l'action combinée de l'électricité et de l'eau. — M. W. TANNEZ, à Argyll Road, Kensington (Middlesex). — 27 février 1883.

1051. — Nouveau procédé de séparation de l'amidon. — MM. E. MULLER et J. DE CASTRO, à New-York; représentés par M. S. PITT, à Sutton (Surrey). — 27 février 1883.

1055. — Perfectionnements apportés aux appareils servant à

la fabrication du blanc de plomb. — M. L. BRUNSLÉN, à Wrexham (Denbigh). — 27 février 1883.

1069. — *Procédé de transformation des acides naphthaline-disulfoniques en acides amido-naphthaline disulfoniques. Préparation de matières colorantes jaunes.* — M. L. FREUND, à Saint-Louis (Alsace); représenté par M. J. Mewburn, 169, Fleet street (London). — 27 février 1883.

1096. — *Fabrication d'hydrates alcalins, de terres alcalines, de carbonate de strontiane, et autres substances.* — M. E. CLAUS à Mark Lane, (London). — 28 février 1883.

1112. — *Perfectionnements apportés à la fabrication des ferrocyanures.* — M. G. DEVIGNE, à Lille (France). — 1^{er} mars 1883

1117. — *Fabrication d'alcool au moyen de substances amy-lacées.* — M. K. TROBACH, à Berlin; représenté par M. Lake, à Londres. — 1^{er} mars 1883.

1123. — *Fabrication d'amidon de maïs.* — M. J. HARLEY, à Paisley (Renfrew). — 2 mars 1883.

1210. — *Procédé et appareil pour distiller la houille ou autres substances carbonacées pour obtenir du coke, des huiles, des goudrons, de l'ammoniaque, du gaz combustible et autres substances pouvant être utilisées.* — M. J. WOOHEAD, manor Collieries, Wakefield (York). — 6 mars 1883.

Le Gérant: G. MASSON.

BULLETIN

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Paris. — Société d'imprimerie PAUL DUPONT, 44, rue Jean-Jacques-Rousseau (Cl.).

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC

COMITÉ DE RÉDACTION :

MM. PH. DE CLERMONT, P.-T. CLÈVE, V. DESHAYES, A. ÉTARD,
A. FAUCONNIER, CH. FRIEDEL, CH. GIRARD, E. GRIMAUD, A. HENNINGER,
J. LEBLANC, E. NÖLTING, W. ŒCHSNER DE CONINCK, A. PADST, M. PRUD'HOMME,
G. SALET, TH. SCHNEIDER, C. VINCENT, ED. WILLM, A. WURTZ.

COLLABORATEURS :

MM. P. ADAM, G. DE BECHI, A. FERNBACH, H. GALL, X. ROCQUES.

Secrétaire de la Rédaction : M. ŒCHSNER DE CONINCK.

ANNÉE 1883

2^e SEMESTRE. — NOUVELLE SÉRIE. TOME XI.

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Boulevard Saint-Germain, en face de l'École de Médecine

SIGNATURES DES RÉDACTEURS DU BULLETIN.

MM. P. ADAM.....	P. A.	MM. E. GRIMAU.....	E.
PH. DE CLERMONT..	PH. DE C.	A. HENNINGER	A.
P.-T. CLÈVE.....	P.-T. C.	W. ŒCHSNER.....	W.
A. ETARD	A. E.	A. PABST.....	A.
AD. FAUCONNIER..	AD. F.	X. ROCQUES	X.
A. FERNBACH... ..	A. FB.	G. SALET.....	G.
CH. FRIEDEL.....	CH. F.	TH. SCHNEIDER. . .	T.
H. GALL..	H. G.	ED. WILLM.....	ED.
CH. GIRARD	CH. G.	AD. WURTZ... ..	A.

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 25 MAI 1883.

Président *M. Lauth.*

La Société reçoit :

Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles,
t. 17 (4 livraisons).

Johns Hopkins university circulars, vol. II, n° 22.

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, t. 2, n° 2.

Sont proposés pour devenir membres résidents :

MM. ERNEST LEJARS, 50, rue Gay-Lussac, présenté par MM. OECHSNER et SANSON, et J. DE SPRENG, 25, avenue de la Grande-Armée, présenté par MM. CLAUDON ET SANSON.

Est proposé pour devenir membre non résident, M. GUILBERT, 42, rue de Rivoli, présenté par MM. OECHSNER et MORIN.

M. le président rend compte des décisions prises dans les dernières séances du Conseil et fournit quelques explications sur la place nouvellement créée de secrétaire général.

M. L. NAUDIN expose les recherches qu'il a entreprises en commun avec M. A. BIDET sur l'électrolyse du chlorure de sodium. Il montre que l'emploi de forces électromotrices faibles permet la rotation du chlore dans l'industrie en mettant en jeu, d'une façon presque indéfinie, une quantité donnée de corps oxydant dans les opérations du blanchiment. Il insiste aussi sur les augmentations en chlore actif obtenues avec des appareils électrolyseurs dont le mode de fermeture du circuit diffère.

Le mémoire déposé par les auteurs sur le bureau de la Société, est accompagnée de 7 figures représentant graphiquement le chlore sous ses différents états, et indique pour chaque série d'expériences les valeurs de ce chlore pendant une période de 18 jours.

2 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

M. CHANCEL entretient la Société d'une nouvelle classe d'acides nitrogénés dérivant des acétones, qu'il désigne sous le nom d'acides alkylnitreux. Ces acides s'obtiennent par l'action directe et ménagée de l'acide nitrique sur les différentes acétones, ou sur les produits de substitution par les radicaux alcooliques de l'éther acétyl-acétique. La formule générale des acides alkylnitreux est $C^nH^{2n}. + 1CAz^2O^4H$. L'auteur décrit les propriétés et les réactions des différents acides obtenus, et termine par quelques considérations sur leur constitution.

M. CHANCEL fait connaître ensuite à la Société une modification au procédé de préparation de l'iodure de propyle. Ce procédé fournit un rendement de 90 0/0.

M. G. ANDRÉ décrit quelques oxychlorures de plomb cristallisés qu'il a obtenus en traitant en tube scellé, à 200° : 1° le sel $PbCl, 3AzH^4Cl + HO$ (préparé par digestion de la litharge dans le sel ammoniac); 2° l'eau-mère de ce sel double avec un excès d'eau. Le premier oxychlorure a pour formule : $PbCl, PbO + HO$ et le second : $2PbCl, PbO + 2HO$.

L'auteur décrit ensuite des bromures doubles de plomb et d'ammoniaque, ainsi que des oxybromures cristallisés qu'il a obtenus d'une façon analogue à celle qui donne les oxychlorures.

M. FRIEDEL présente une notice de M. Cossa sur les œuvres et la vie de Piria.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Recherches sur l'électrolyse du chlorure de sodium ; par MM. Laurent NAUDIN et A. BIDEt.

L'un de nous, à la suite d'un travail sur l'électrolyse des flegmes alcooliques (1), eut l'idée d'appliquer cette méthode au blanchiment industriel des matières textiles (2).

On parlait de ce principe que dans toute opération chimique, rien ne se perd, rien ne se crée; en un mot, on voulait, par exemple, tout en tenant compte des pertes inhérentes aux manipulations industrielles, faire servir indéfiniment une même quantité de chlore.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. 36, p. 273.

(2) Brevet n° 147063 (1882).

En effet, quelle que soit la théorie de la décoloration, encore fort obscure dans son mécanisme, le chlore, au contact de la matière organique, se transforme rigoureusement en une quantité équivalente d'un corps composé chloré (HCl ou autre), perdu dans les lavages qui suivent l'opération principale et susceptible de donner du chlore actif par électrolyse.

En sorte que, *a priori*, avec un appareil convenablement combiné, on pensait pouvoir retrouver, et mettre de nouveau en jeu la presque totalité du corps oxydant mis en œuvre.

C'est en vue de bien préciser les conditions de traitement en grand que nous avons institué les essais de laboratoire résumés dans la présente note.

La partie industrielle, dont il n'est pas ici question, a été traitée à l'usine de M. Chaudet, fabricant de produits chimiques à Rouen, auquel nous adressons, pour sa large hospitalité, nos plus sincères remerciements.

1^{re} expérience. — On ne s'est pas préoccupé de séparer les produits engendrés aux deux pôles. L'appareil électrolyseur se compose donc d'un vase unique dans lequel plongent les deux électrodes en platine de 68 centimètres carrés de surface totale, séparées entre elles par un cadre de bois de 0^m,010 d'épaisseur. Ces électrodes sont maintenues en équilibre dans le liquide électrolysé, par une petite corde, munie d'un contre-poids, de telle sorte qu'après chaque prise d'essai, la surface d'électrolyse reste la même.

L'élément de pile, pris comme type dans ces quatre expériences qui vont être décrites, est la pile Daniell identique, pour les dimensions à l'élément dit *Bunsen-Lumière*.

Charge : Eau pure, 1,000 grammes ; — Sulfate de cuivre, 200 grammes (1).

Les essais préliminaires qualitatifs nous ont montré que nos déterminations devaient porter :

1° Sur le chlore *actif total* se composant du chlore gazeux dissous et de l'acide hypochloreux sous forme d'hypochlorite alcalin;

2° Sur le chlore *gazeux* dégagé de la solution électrolysée;

3° Sur le chlore *inactif*, c'est-à-dire sur celui resté uni au sodium.

(1) Après la charge, avant de faire servir chaque pile à l'électrolyse, on a eu soin d'attendre 12 heures.

4 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Les choses étant ainsi disposées, nous constatons :

1° Qu'un élément Daniell ou deux éléments couplés en *quantité* ne donnent pas traces de décomposition avec une solution aqueuse contenant 31^{er},70 de chlorure de sodium ;

2° Qu'avec deux éléments Daniell couplés en *tension*, la même solution est décomposée.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU 1.

CHLORE TOTAL INITIAL 19 ^{er} ,24 = 31 ^{er} ,70 NaCl PAR LITRE.				
APRÈS	CHLORE TOTAL actif par litre	ACIDE hypochloreux par litre	CHLORE gazeux par litre	CHLORE TOTAL non actif
24 heures	1,063	0,993	0,070	18,247
48 »	2,111	1,774	0,337	17,466
72 »	1,560	1,490	0,070	17,750
96 »	1,036	0,070	0,065	18,105
120 »	0,639	»	0,072	18,673
144 »	»	»	»	18,099
168 »	»	»	»	19,240

Traduits graphiquement ces résultats donnent lieu aux courbes suivantes (Fig. 1.)

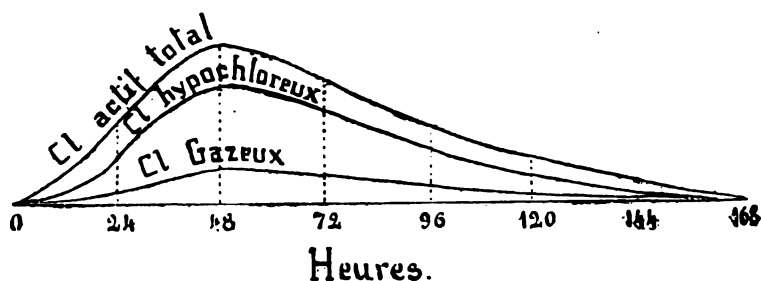


Fig. 1.

Le courant, dans ce cas, étant très faible, nous observons :

1° Que tout le chlore *actif* mis en liberté est resté intégralement dissous dans la liqueur, sans qu'il y ait eu traces de dégagement dans l'atmosphère ;

2° Qu'au bout de sept jours, tout le chlore *actif* avait disparu, tandis que le chlore *inactif total* (à l'état de chlorure = 19^{er},24) était redevenu égal au chlore total initial du bain de chlorure ;

3° Que ce retour intégral du chlore actif en chlore inactif n'a plus lieu lorsque la force électro-motrice augmente, avec 3 piles Daniell, par exemple.

Ce second point acquis confirme les vues exposées, plus haut, sur la rotation possible du chlore en industrie.

Pendant les sept jours d'électrolyse, on ne constate aucun dégagement gazeux ni au pôle négatif ni au pôle positif.

Cependant les dosages ont accusé jusqu'à 2^{er}, 111 de chlore *actif*.

Ceci pourrait s'expliquer en supposant une attaque du bois servant de cadre, par le chlore ; il y aurait, d'un côté, au pôle positif, production d'acide chlorhydrique, et de l'autre, au pôle négatif, réduction par l'hydrogène, des produits carbonés provenant de la destruction de la matière organique.

De fait, nous avons vu :

1° Que le bois du cadre était blanchi sur la face touchant la lame positive;

2° Qu'une poudre noire s'était déposée sur l'électrode négative.

Cette poudre inattaquable à froid par les réactifs acides ou alcalins disparaît à la chaleur rouge, sur la lame de platine.

La très petite quantité de ce corps recueillie, à la fin de chaque électrolyse, nous a empêché d'en pousser plus loin l'analyse, mais, très probablement, nous avons eu affaire à du charbon.

L'examen du tableau et de la courbe (*fig. 1*) montre que tout le chlore actif dégagé dans la liqueur ne prend point part à la réaction précédente sur la matière organique ; une autre partie se combine directement avec la soude mise en liberté pour donner un hypochlorite réduit par l'hydrogène en chlorure de sodium et eau.

2^e *expérience*. — Les choses se passent autrement si, toutes les conditions précitées de l'expérience 1 restant les mêmes, on supprime le cadre de bois, c'est-à-dire la *matière organique*.

On doit avoir dans ce cas :

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 1° Le chlore hypochloreux ; | } <i>chlore actif total</i> . |
| 2° Le chlore gazeux dissous ; | |
| 3° Le chlore gazeux dégagé ; | |

4° Le chlore *non actif* représenté par le chlorure de sodium non décomposé.

Pour plus de simplicité, dans la discussion qui suit, représentons ainsi ces différents états du chlore :

Cl₀ = chlore hypochloreux.

Cl₁ = chlore dissous.

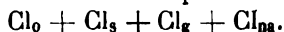
Cl₂ = chlore gazeux dégagé.

Cl_{na} = chlore du chlorure non décomposé.

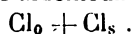
6 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Donnons également la marche suivie pour doser ces quatre états du chlore. La méthode présente quelques complications :

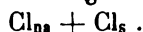
Le chlore total se compose de :



L'acide arsénieux donne :



L'azotate d'argent :



Il s'en suit que Cl_s étant dosé deux fois, Cl_g ne peut être obtenu par soustraction du chlore total.

Une réaction nous permet cependant de tourner la difficulté.

En effet, l'azotate d'argent n'est pas précipité par l'acide hypochloreux en présence du chromate de potasse, ou du moins, la réaction du chromate d'argent se fait avant la formation de l'hypochlorite d'argent.

Par conséquent, si on s'arrête au moment précis où la réaction du chromate apparaît, on ne dose que $\text{Cl}_{na} + \text{Cl}_s$ et la même liqueur, après ce premier dosage, donne Cl_0 par l'acide arsénieux.

Or, sur une autre prise d'essai, on peut doser directement par l'acide arsénieux.



Par soustraction, on a Cl_s .

Si l'on retranche Cl_s du chiffre fourni par l'azotate d'argent, on a Cl_{na} .

On aura le chlore gazeux *dégagé* (Cl_g) en résolvant

$$\text{Cl}_g = \text{Cl total} - (\text{Cl}_0 + \text{Cl}_s + \text{Cl}_{na})$$

Ceci posé, revenons à la 2^e expérience. Les dosages ont eu lieu toutes les 24 heures pendant 18 jours.

Le calcul de Cl_g fait tous les trois jours donne :

TABLEAU 2.

CHLORE TOTAL INITIAL 18 ⁴ 46 = 30 ⁴ 42 NaCl PAR LITRE.		
A APRÈS	B CHLORE GAZEUX dégagé (Cl_g)	C NOMBRES de la colonne B élevés au carré et divisés par le nombre de jours
3 jours	0,0983	3222
6 »	0,1411	3337
9 »	0,1693	3187
12 »	0,2000	3986
15 »	0,2283	3174
18 »	0,2483	3419

Or, si l'on néglige le 4^e chiffre, les nombres 322, 333, 318, 336, 347, 341 de la colonne C représentent sensiblement une quantité constante dont la moyenne serait 333.

Soient y les valeurs du chlore dégagé (Cl_g), x le nombre de jours et k la constante 333, nous avons d'après le tableau 2, colonne C :

$$\frac{y^2}{x} = k \text{ ou } y^2 = kx,$$

équation de la parabole dont le paramètre $p = \frac{k}{2} = \frac{333}{2} = 116.5$.

La distance du sommet de la parabole à la directrice et au foyer sera donnée par $\frac{p}{2}$ nous avons donc tous les éléments pour construire la courbe exprimant le chlore gazeux dégagé.

Prenons des demi-centimètres pour les valeurs de x (nombre de jours) et transformons les centigrammes en millimètres, nous aurons alors le tracé graphique ci-dessous. (fig. 2).

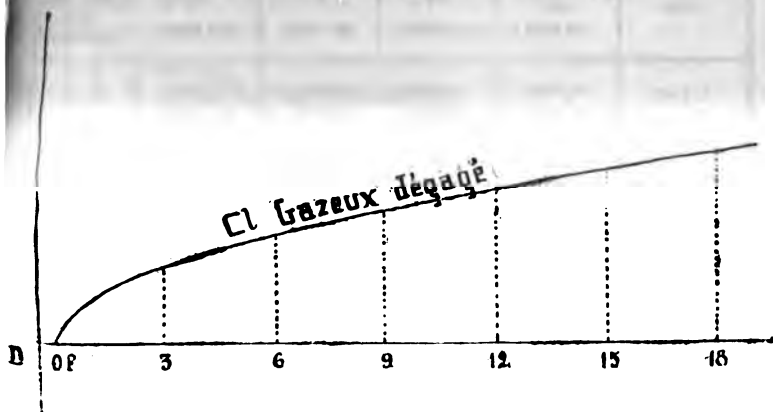


Fig. 2.

La marche du chlore gazeux suivant une parabole, il nous suffit de calculer Cl_g tous les trois jours ; la valeur de chaque jour étant donnée par la formule

$$y = \sqrt{333 x}$$

Ces valeurs de Cl_g trouvées, nous pouvons calculer Cl_0 , Cl_s , Cl_{na} . Nous avons en effet :

$$\text{Cl}_0 + \text{Cl}_s + \text{Cl}_{na} + \text{Cl}_g = \text{Cl total}$$

Nous remplaçons chaque jour Cl_g par le nombre que nous donnons le calcul de la parabole.

$\text{Cl}_s + \text{Cl}_{na}$ nous est fourni par l'azotate d'argent.

Par différence, on a Cl_o .

$$\text{Cl}_o = \text{Cl total} - \left[\text{Cl}_g + \frac{(\text{Cl}_s + \text{Cl}_{na})}{\text{nitrate d'argent}} \right]$$

Quant à la valeur de Cl_s , on l'obtient en retranchant Cl_o du chiffre fourni par l'acide arsénieux.

Le tableau 3 résume les résultats notés pendant une période de 18 jours.

TABLEAU 3.

Chlore sous ses différents états pour des dosages effectués toutes les 24 heures pendant 18 jours, sur une dissolution aqueuse de chlorure de sodium analysée.

Chlore total initial 18^{gr},46 = 32^{gr},42 NaCl par litre.

APRÈS	CHLORE TOTAL actif par litre	Cl_o par litre	Cl_s par litre	Cl_g par litre	CHLORE non actif Cl_{na} par litre
1 jour	0,1053	0,0132	0,0343	0,0578	18,3517
2 »	0,1766	0,0242	0,0701	0,0816	18,2831
3 »	0,2265	0,0776	0,0490	0,0899	18,2334
4 »	0,2580	0,0975	0,0450	0,1155	18,2020
5 »	0,2884	0,1194	0,0389	0,1291	18,1736
6 »	0,3155	0,1427	0,0315	0,1413	18,1413
7 »	0,3109	0,1311	0,0269	0,1526	18,1491
8 »	0,3059	0,0851	0,0574	0,1634	18,1541
9 »	0,3158	0,0752	0,0673	0,1733	18,1442
10 »	0,3094	0,0303	0,0964	0,1827	18,1506
11 »	0,3339	0,0216	0,1209	0,1914	18,1261
12 »	0,3450	0,0487	0,0965	0,1998	18,1150
13 »	0,3664	0,0759	0,0824	0,2061	18,0936
14 »	0,3742	0,1036	0,0547	0,2159	18,0858
15 »	0,3660	0,1315	0,0110	0,2235	18,0940
16 »	0,3575	0,0887	0,0380	0,2308	18,1025
17 »	0,3487	0,0461	0,0617	0,2379	18,1112
18 »	0,3399	0,0036	0,0914	0,2449	18,1201

Observons que les chiffres fournis par le calcul de la parabole se rapprochent sensiblement de ceux donnés par l'expérience.

Prenons le 3^e jour pour exemple :

TABLEAU 4.

	Cl_0	Cl_s	Cl_g	Cl_{na}
Calculé. . . .	0,077	0,049	0,099	18,23
Trouvé. . . .	0,079	0,047	0,098	18,23

Soit encore le 6^e jour

	Cl_0	Cl_s	Cl_g	Cl_{na}
Calculé. . . .	0,4427	0,0315	0,4413	18,1415
Trouvé. . . .	0,4425	0,0316	0,4414	18,1413

La figure 3 exprime graphiquement les valeurs numériques du tableau 3.

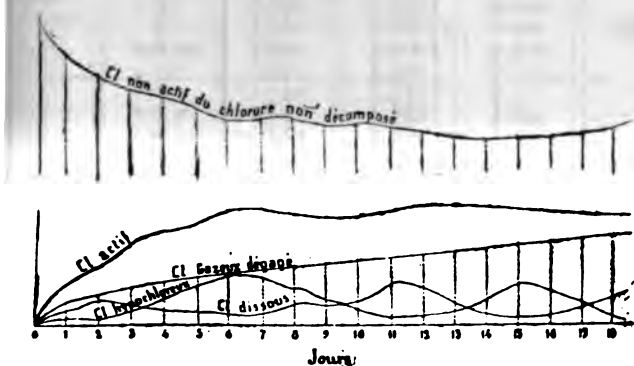


Fig. 3.

Remarques. — Le chlore hypochloreux Cl_0 et le chlore dissous Cl_s marchent en sens contraire, ce qui doit être, puisque Cl_0 se ne aux dépens de Cl_s .

a quantité de chlore gazeux dégagé Cl_g va en grandissant qu'au 18^e jour, mais si l'expérience avait été continuée, la nche de la parabole se serait rapprochée de la ligne des scisses pour lui devenir presque parallèle.

Dans ce cas, Cl_g peut provenir de l'électrolyse de l'hypochlo-e alcalin.

3^e expérience. — Les deux expériences précédentes ont été

exécutées avec des électrodes plongeant dans le même bain. Il était intéressant d'étudier ce phénomène en prenant le soin de séparer les produits formés aux deux pôles ; on évitait ainsi la formation d'acide hypochloreux. Les deux essais qui suivent ont eu ce double but.

Pour cela, nous avons fait usage, ainsi que le montre la fig. 4,

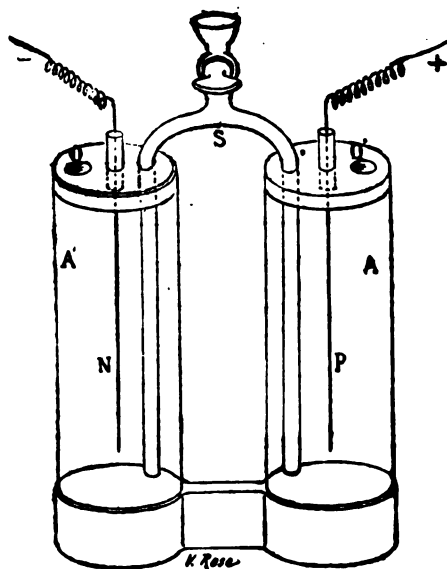


Fig. 4.

de deux éprouvettes A A' reliées entre elles pour fermer le circuit, par un siphon S à robinet. Dans chacune de ces éprouvettes plonge une électrode P en A, N en A'.

Comme il est nécessaire après chaque prise d'essai en O et O' de maintenir une même surface d'électrolyse immergée, la tige de chaque électrode peut glisser à frottement doux dans les bouchons de liège fermant l'ouverture de chaque éprouvette.

La surface totale des deux électrodes = 60 cent. carrés. Trois piles Daniell, type ci-dessus décrit, couplées en *tension*.

Voici les résultats pour une période de 18 jours.

TABLEAU 5.

Chlore sous ses différents états, pour des dosages effectués toutes les 24 heures, pendant 18 jours, sur une solution aqueuse de chlorure de sodium électrolysée.

Chlore total initial 27^{gr},974 = 46^{gr},09 NaCl par litre.

APRÈS	CHLORE ACTIF total par litre $Cl_2 + Cl_g$	Cl_2 par litre	Cl_g par litre	Cl_{Na} par litre	SODIUM
1 jour	0,0158	0,0158	»	27,9582	
2 »	0,0316	0,0316	»	27,9421	
3 »	0,0633	0,0633	»	27,9107	
4 »	0,0950	0,0950	»	27,8790	
5 »	0,1266	0,1266	»	27,8474	
6 »	0,1626	0,1266	0,0360	27,8114	0,1035
7 »	0,1976	0,1266	0,0710	27,7764	
8 »	0,2336	0,1266	0,1070	27,7404	
9 »	0,2686	0,1266	0,1420	27,7054	
10 »	0,3046	0,1266	0,1780	27,6694	
11 »	0,3396	0,1266	0,2130	27,6344	
12 »	0,3756	0,1266	0,2490	27,5984	0,2300
13 »	0,4106	0,1266	0,2840	27,5634	
14 »	0,4466	0,1266	0,3200	27,5274	
15 »	0,4816	0,1266	0,3550	27,4964	
16 »	0,5176	0,1266	0,3910	27,4564	
17 »	0,5526	0,1266	0,4260	27,4214	
18 »	0,5886	0,1266	0,4620	27,3854	0,3680

Les valeurs numériques du tableau 5 sont exprimées graphiquement par la fig. 5.

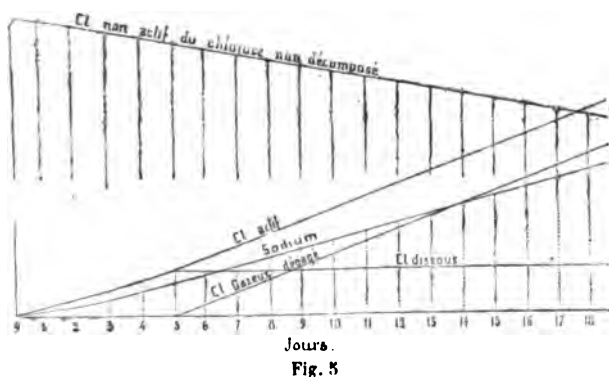


Fig. 5

Remarques à propos de la fig. 5.

1° A partir du 5^e jour, la teneur du chlore en solution (C₂ + C_g)

12 . MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

reste constante. En effet, l'eau saturée, le chlore se dégage l'atmosphère au fur et mesure de sa production ;

2° Les quantités de chlore, sous tous ses états, vont sans en augmentant jusqu'au 18^e jour et même au delà ;

3° Les rendements en chlore actif total sont très petits résistance opposée par le siphon S fermant le circuit. L'expérience suivante le montrera clairement.

Observons en outre que les dosages de sodium exécutés trois intervalles de temps égaux pendant la période d'expiration correspondent sensiblement aux quantités théoriques. Ainsi on a :

TABLÉAU 6.

APRÈS	TROUVÉ	CALCULÉ
6 jours	0,1035	0,1054
12 »	0,2300	0,2430
18 »	0,3680	0,3810

Enfin la ligne de démarcation entre le chlore d'une part

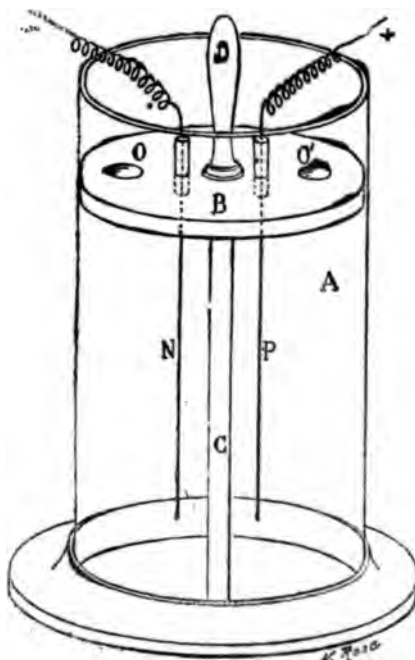


Fig. 6.

soude de l'autre s'est maintenue très nette pendant les 18

sins qu'on ait pu constater la présence d'hypochlorite de soude ; on ne sait pas certain qu'il n'y a pas eu mélange.

4^e expérience. — Nous venons de prouver que les rendements en chlore actif étaient faibles par suite de la résistance opposée au passage du courant. Cette 4^e expérience le prouve.

Nous avons pris une éprouvette A (fig. 6) divisée en deux compartiments égaux par un charbon de cornue C soigneusement luté sur les parois internes du vase.

Les électrodes en platine de même surface totale que dans l'expérience 3 plongent séparément dans chacun des compartiments. Un large bouchon B glissant à frottement doux à l'intérieur de l'éprouvette permet, à chaque prise d'essai, d'abaisser les électrodes afin d'avoir chacune une même surface d'électrolyse.

On prend 3 piles Daniell placées en *tension*. Dès le début, nous constatons une action électrolytique beaucoup plus intense que dans l'expérience précédente.

Le tableau 7 donne les valeurs du chlore pour une période de 12 jours.

TABLEAU 7.

Chlore sous ses différents états, pour des dosages effectués toutes les 24 heures, pendant 12 jours, sur une solution aqueuse de chlorure de sodium électrolysé.

Chlore total initial $18^{\circ}034 = 29,718$ NaCl par litre.

APRÈS	CHLORE actif total par litre $Cl_o + Cl_s + Cl_g$	Cl_o par litre	Cl_s par litre	Cl_g par litre	Cl_{na} par litre	SODIUM par litre
1 jour	0,209	»	0,174	0,035	17,823	
2 »	0,403	»	0,332	0,071	17,631	
3 »	0,585	»	0,443	0,142	17,449	0,3795
4 »	0,806	»	0,522	0,284	17,228	
5 »	0,996	»	0,570	0,426	17,038	
6 »	1,169	»	0,601	0,568	17,864	0,736
7 »	1,280	0,047	0,570	0,662	17,754	
8 »	1,256	0,095	0,475	0,685	17,778	
9 »	1,164	0,110	0,348	0,705	17,869	0,690
10 »	1,073	0,126	0,221	0,725	17,961	
11 »	1,057	0,110	0,205	0,741	17,977	
12 »	1,073	0,095	0,221	0,756	17,960	

Les valeurs numériques du tableau 7 sont résumées graphiquement dans la fig. 7.

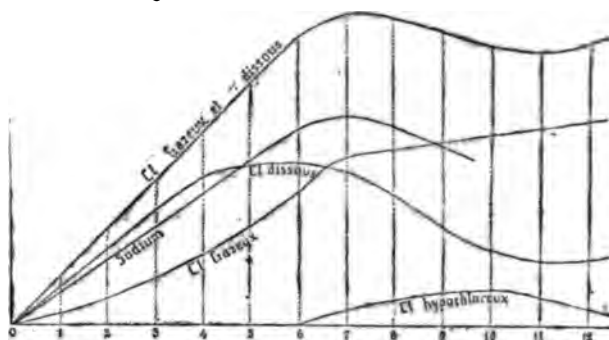


Fig. 7.

Ainsi, toutes choses étant égales, le mode de jonction du courant a une influence marquée sur les rendements en chlore actif. Le rendement *maximum* de Clg, par exemple, est atteint dès le 6^e jour et 7 fois plus grand que celui de l'expérience pour la même période de temps (*fig. 7*). Nous ferons remarquer que l'expérience 4 était cependant dans des conditions défavorables, puisque le titre de la solution (NaCl) avait été abaissé de 46^{gr},718 au lieu de 29^{gr},718.

Nous constatons aussi que la cloison en charbon de cornue n'empêche pas l'échange des liquides entre les deux compartiments du vase électrolyseur, puisque la formation d'acide hypochloreux commence dès le 6^e jour.

CONCLUSIONS. — 1^o La rotation du chlore est possible avec un appareil convenablement combiné et une force électromotrice faible;

2^o Le mode de fonction du courant influe considérablement sur les rendements en chlore actif total. Dans certains cas l'augmentation va du simple au sextuple pour une même force électromotrice.

Sur quelques sels doubles de plomb : par M. G. ANDRÉ

En continuant les recherches que j'avais entreprises sur quelques sels doubles de plomb, je suis parvenu à produire, en tube scellé, des oxychlorures et oxybromures cristallisés, en décomposant par l'eau certains chlorures ou bromures doubles de plomb et d'ammoniaque.

1. J'ai, en effet, décrit, il y a quelque temps (1), des chlorures doubles que j'obtenais par la digestion de la litharge dans des solutions de sel ammoniac. Il se déposait rapidement une sorte de croûte sur les parois du vase, croûte formée de petits cristaux très durs et fortement adhérents au verre.

Il est facile de préparer encore un nouveau composé de ce genre en prenant une solution de sel ammoniac plus concentrée, à poids égaux d'eau et de sel. On chauffe cette solution sans l'agiter jusqu'à l'ébullition, et on y incorpore peu à peu de la litharge. On prolonge la digestion pendant deux ou trois heures et on décante. Le corps qui se dépose m'a donné pour formule : $\text{PbCl}_2.3\text{AzH}^4\text{Cl.HO}$.

Ce dernier composé, ainsi que les deux autres que j'ai déjà décrits et que j'obtenais d'une façon analogue, sont détruits par l'eau froide, avec formation d'un précipité blanc.

J'ai fait bouillir le sel $\text{PbCl}_2.3\text{AzH}^4\text{Cl.HO}$ avec un grand excès d'eau, j'ai décanté et j'ai fait bouillir avec de nouvelle eau à deux ou trois reprises : il est resté finalement une poudre blanche amorphe qui, séchée dans du papier, m'a donné à l'analyse la formule : PbCl.PbO.HO .

Les eaux provenant de la décantation ont été concentrées : elles ont alors laissé déposer de petites lamelles micacées très brillantes, dont l'analyse est la suivante :

	Trouvé	Calculé : $4\text{PbCl}_2.\text{AzH}_3.\text{Cl.6HO}$.
Cl	26,64	26,75
Pb.	61,98-62,25	62,39
AzH_3	2,80-2,91	2,56

2. J'ai pulvérisé une petite quantité du sel $\text{PbCl}_2.3\text{AzH}^4\text{Cl.HO}$ et je l'ai introduit dans un tube scellé avec 50 centimètres cubes d'eau environ. Le tube a été chauffé au bain d'huile pendant quelques heures et vers 200° .

Après 15 heures de refroidissement lent, le tube contenait de fines aiguilles blanches ressemblant beaucoup, sauf leur longueur, à celles de l'oxychlorure de calcium. Elles ne contiennent pas d'ammoniaque et constituent l'oxychlorure PbCl.PbO.HO .

	Trouvé	Calculé
Cl	13,86	13,68
Pb.	79,09-79,23	79,76

(1) *Comptes rendus*, t. 96, p. 435

3. J'ai versé un peu de l'eau-mère du sel double



dans un excès d'eau contenue dans un tube : il s'est fait un précipité blanc que j'ai déjà dit être l'oxychlorure amorphe



une fois séché à l'étuve ; le tube a été fermé à la lampe et chauffé au bain d'huile à 200°.

Après refroidissement, j'ai trouvé un grand nombre de petites aiguilles fines, exemptes d'ammoniaque et dont la composition correspond à la formule 2PbCl.PbO.2HO .

	Trouvé.	Calculé.
Cl	17,11	17,42
Pb	76,17	76,19

4. Mais si on traite en tube scellé, en présence de l'eau, un des sels formés par l'union du chlorure de plomb avec le chlorhydrate d'ammoniaque, soit le sel $4\text{PbCl.11AzH}^4\text{Cl.7HO}$, il y a seulement séparation de fines aiguilles de chlorure de plomb sans trace d'oxychlorure.

Il me paraît donc résulter de là que les chlorures doubles, préparés par la digestion de la litharge dans le sel ammoniac, contiennent une petite quantité d'oxychlorure qui leur est ou non combinée.

Cet oxychlorure, probablement formé d'après la réaction $2\text{PbO} + \text{AzH}^4\text{Cl} = \text{AzH}^3 + \text{PbCl.PbO.HO}$, se sépare aisément sous l'influence de l'eau, comme il est dit dans le premier paragraphe de cette note, et cristallise dans les tubes scellés.

J'ajouterai que cet oxychlorure, qui semble en quelque sorte souiller le chlorure double, existe en très faible quantité ainsi que l'atteste le rendement des tubes scellés.

5. Voici quelques bromures doubles préparés d'une façon analogue.

J'ai dissous du bromhydrate d'ammoniaque dans son poids d'eau chauffée sans ébullition, et j'ai ajouté peu à peu du bromure de plomb jusqu'à refus. Il s'est déposé assez rapidement des mamelons cristallins qui se ternissent très vite à l'air et qui, séchés sur du papier, m'ont donné pour composition $7\text{PbBr.6AzH}^4\text{Br.7HO}$. Les eaux-mères, séparées de ces mamelons et évaporées de nouveau, m'ont donné un dépôt abondant de cristaux beaucoup moins

les chauffe avec une solution de soude caustique, ils jaunissent d'abord puis se dissolvent.

En chauffant en tube scellé les bromures doubles obtenus par l'union du bromure de plomb avec le bromhydrate d'ammoniaque, il ne se dépose que des lamelles de bromure de plomb.

Les conditions dans lesquelles se produisent les oxybromures cristallisés donnent donc lieu aux mêmes remarques que celles que j'ai faites plus haut relativement aux oxychlorures cristallisés.

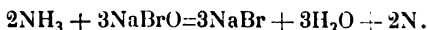
7. L'ammoniaque liquide, chauffée à 150° en tube scellé avec du bromure ou du chlorure de plomb solides, n'a pas agi sur ces corps.

Je n'ai, de même, obtenu aucun corps cristallisé en chauffant pendant une journée au-dessus de 250°, en tube scellé, en présence de l'eau, l'oxychlorure ou l'oxybromure récemment précipités et obtenus en versant de l'ammoniaque dans des solutions saturées de chlorure ou de bromure de plomb.

Azotométrie dans les engrais ammoniacaux;

par M. WAREG MASSALSKI (1).

Les travaux de Knop (2) et de Méhu (3) ont prouvé que les sels ammoniacaux traités par l'hypobromite de soude en présence d'un excès de soude et en présence du glucose donnent à froid à l'état libre tout l'azote d'après la formule.



La présence du glucose est nécessaire, afin d'empêcher qu'une petite quantité d'azote se transforme en acide nitrique. Cela a été démontré par Fauconnier (4). Remarquons que le glucose empêche la formation des nitrates, mais ne les réduit pas : c'est ce dont je me suis assuré par un essai spécial. Cela étant, il est permis de rechercher la quantité d'ammoniaque dans un engrais même en présence de l'acide nitrique.

Divers appareils ont été construits pour réaliser la réaction ci-dessus. Ces appareils sont plus ou moins compliqués. De fait on ne les emploie pas dans les stations agricoles même pour les sulfates d'ammoniaque seuls, c'est-à-dire sans mélange d'autres engrais.

(1) Reçu le 31 mai.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1870, 91.

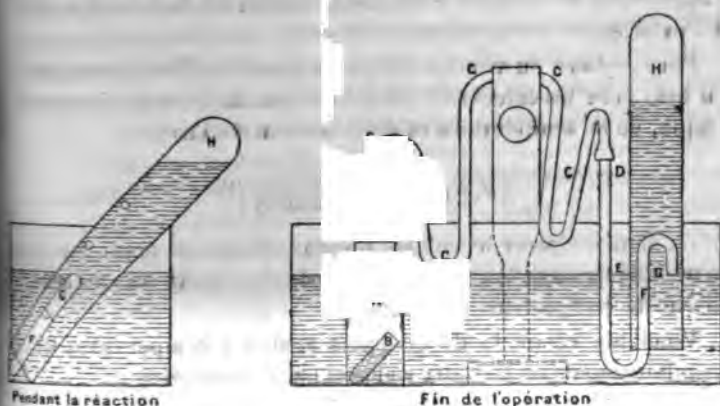
(3) C. R. 89, 175.

(4) *Bull. Soc. chim.* (2), 33, 103.

Voici l'appareil dont je me sers depuis quelque temps :

Dans une cuve à eau plonge un flacon à large ouverture, bouché à l'aide d'un bouchon en caoutchouc, que traverse un tube de dégagement.

Dans ce flacon on met 40 à 80 centimètres cubes d'hypobromite de soude (1). Dans le godet B, on met *a)* ou bien la substance pesée, plus 3 centimètres cubes de solution de glucose (2) ; *b)* ou bien 5 centimètres cubes d'une solution faite avec 5 grammes du corps à analyser dans la liqueur glycosique et dont le volume total est de 100^{cc}.



Pendant la réaction

Fin de l'opération

Un tube en caoutchouc CCCC relie le flacon A avec le tube en verre DEFG. Ce tube en caoutchouc est soutenu par un valet en bois qui se trouve à l'arrière plan derrière la cuve à eau.

L'appareil récepteur consiste en une éprouvette graduée assez large. Le tube en verre DEFG est deux fois recourbé et l'extrémité a 3 à 4 centimètres de longueur et elle peut être graduée. Si la courbure de F en G n'existait pas, l'eau pourrait pénétrer dans le tube et maintenir les gaz en A à une pression supérieure à celle de l'atmosphère.

Voici la marche de l'opération :

On met l'hypobromite dans le flacon A; on le bouche fortement

(1) On dissout 125 grammes de soude caustique dans un litre d'eau; on laisse refroidir, puis on dissout 25 centimètres cubes de brome=75 grammes, en ajoutant peu à peu, en agitant et en refroidissant le flacon. On doit conserver l'hypobromite dans un flacon bien bouché et dans l'obscurité.

(2) 25 grammes dans un litre d'eau, plus quelques gouttes d'acide phénique.

après avoir introduit l'éprouvette B. On place alors le tube DEFG dans l'eau, à l'intérieur de la cloche H remplie au préalable d'eau. Alors on agite le flacon de manière à mélanger les substances qui doivent réagir : l'azote se dégage et vient se loger dans l'éprouvette H. On agite à plusieurs reprises et après chaque agitation on replace le flacon dans l'eau. La dernière fois on laisse une ou deux minutes afin de permettre au gaz de prendre la température de l'eau. Ensuite on prend la cloche H d'une main et le tube DEFG de l'autre et on les met dans la position du dessin. En E au niveau de l'extrémité de G se trouve une marque.

Pour déterminer le volume du gaz obtenu, on a soin de placer l'éprouvette de manière à ce que le niveau de l'eau soit le même à l'extérieur et à l'intérieur.

Pour déduire du volume du gaz la quantité d'azote, on peut ^{a)} ou bien faire les calculs en tenant compte de la pression barométrique, de la température et de la tension de l'eau.

$$p = \frac{v(H-f)1,2577}{760(1 + 0,00365 t)} \quad (1)$$

b) ou bien comparer le volume du gaz obtenu à celui que l'on peut obtenir dans les mêmes circonstances avec un sel ammoniacal de composition connue.

Voici les résultats de quelques analyses comparatives faites simultanément par la chaux sodée et par l'azotométrie.

	Chaux sodée	Azotom.
Engrais I	6.033 Az	6.07 Az
	6.15 »	6.19 »
Engrais II	2.625 »	2.645 »
	2.700 »	

Sulfate-ferroso am-		
moniacal plus ou moins pur	6.66 »	6.75 »

Le sulfate d'ammoniaque dit pur m'a donné 20.8 0/0 az. : le calcul exige 21 0/0, 21.

Disons pour finir que les autres substances azotées que l'on trouve dans le guano et dans les engrais dits à azote organique, se

(1) v = volume du gaz obtenu.

H = pression barométrique.

f = tension de la vapeur d'eau.

t = température.

1,2577 milligrammes est le poids d'un centimètre cube d'azote.

Correspondance russe : par M^{lle} Olga DAVIDOFF.

SÉANCE DU 4/16 NOVEMBRE 1882. — SOCIÉTÉ CHIMIQUE RUSSE.

M. Poëhl annonce, qu'ayant constaté souvent la présence de la peptone hors des organes digestifs, il est en mesure d'affirmer que presque tous les tissus animaux et végétaux possèdent la propriété de transformer les matières albuminoïdes en peptone. Ce fait donne, selon l'auteur, l'explication de plusieurs phénomènes physiologiques et pathologiques qui n'avaient pas encore été expliqués.

Pour établir les rapports qui existent entre la peptone et les matières albuminoïdes, M. Poëhl a étudié les propriétés optiques de la peptone, de même que la transformation de la peptone en substance albuminoïde. Selon l'auteur, les matières albuminoïdes se gonflent lors de leur transformation en peptone, de sorte que la peptone présente au plus haut degré le même gonflement que la substance albuminoïde. Se basant sur ses études comparatives des propriétés optiques que présentent les solutions des matières albuminoïdes lors de leur transformation en peptone, l'auteur conclut que la molécule de la matière albuminoïde ne change pas de structure, lorsque celle-ci se transforme en peptone.

M. Boutleroff présente, au nom de M. Elkétoff, une communication sur quelques oxydes de la série $C^mH^{2n}O$. Parmi les oxydes de cette série, il n'y a que les oxydes d'éthylène et de propylène qui aient été étudiés d'une manière détaillée. Tous les autres oxydes connus ne sont nommés oxydes que d'après leur mode de formation ou bien tout à fait arbitrairement. C'est pourquoi l'auteur s'est proposé de rechercher s'il y a, outre les oxydes d'éthylène et de propylène, des composés de la série $C^mH^{2n}O$ qui peuvent être considérés comme de véritables oxydes des hydrocarbures en C^mH^{2n} , et, si ces oxydes possèdent la propriété caractéristique pour les oxydes d'éthylène et de propylène, de se combiner directement à l'eau. L'auteur a d'abord préparé un composé $C^5H^{10}O$ en chauffant l'amylglycol avec l'acide chlorhydrique et en traitant la solution acide obtenue par une lessive de potasse. Le composé obtenu s'est trouvé identique par ses propriétés avec la méthyle-isopropylacétone (Bauer, *Ann. Chem. u. Pharm.* (t. 115, p. 91) et non pas avec le véritable oxyde d'amylène. L'auteur a ensuite préparé un composé $C^5H^{10}O$ en faisant agir la potasse sur la combinaison de l'amylène avec l'acide hypo-

chloreux; il a obtenu ainsi un véritable oxyde combinant directement avec l'eau. L'auteur a donc osé pour préparer les oxydes suivants: l'oxyde

butylène $\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$ (point d'éb. 51-52° d.=0,8341); l'oxyde de

butylène symétrique $\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \diagdown \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array}$ (point d'éb. 56-57°; d=0,8344);

l'oxyde d'éthylène triméthylé $\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array}$ (point d'éb. 75-76° d=

0,8293); l'oxyde d'isopropyle éthylène $\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$ (p. d'éb.

82°); l'oxyde de méthyle-éthylène $\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \diagdown \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array}$ p. d'éb.

88°); l'oxyde de méthyle propylène $\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array}$

(p. d'éb. 109-110°) et l'oxyde de tétraméthylé $\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$

(p. d'éb. 95-96°).

L'éthylène tétraméthylé qui est le premier oxyde a été obtenu par l'oxyde de plomb sur l'éthylène. Dans cette réaction, il se for-

mèrent deux chlorures, l'éthylène tétraméthylé et l'heptylène de M. Boutleroff $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$. Pour

séparer ces deux hydrocarbures, l'auteur les a transformés en chlorures. Les points d'ébullition de ces chlorures sont assez éloignés pour permettre leur séparation complète. Les chlorures furent transformés en hydrocarbures au moyen d'une solution alcoolique de potasse.

Tous les oxydes obtenus par l'auteur possèdent la propriété de se combiner directement avec l'eau. Cette propriété est plus marquée chez les oxydes contenant un ou deux atomes tertiaires de carbone et diminue avec la complication de la molécule.

L'auteur se propose d'étudier l'action de ces oxydes sur d'autres substances, et de déterminer la chaleur qui se dégage lors de la combinaison de ces oxydes avec l'eau et différentes autres substances. Il compte aussi mesurer la chaleur de combustion de ces oxydes.

24 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

M. Lubavine présente, au nom de M. BASAROFF, une étude relative à l'oxydation du soufre lorsqu'il est répandu sur les vignes. L'auteur a fait l'analyse de l'air situé au-dessus des vignes traitées par le soufre, et a trouvé que cet air contient du gaz sulfureux dans les proportions suivantes : 0,004 0/0 en volume, ou 0,009 0/0 en poids.

M. Przybytek fait connaître, au nom de M. ORLOWSKY, l'analyse des eaux minérales de Slawinsk. De ses analyses, l'auteur conclut que l'eau des sources de Slawinsk renferme une grande quantité de sels ferreux.

Ainsi, le résidu solide de l'eau de la source « Bolchoy » renferme 6,66 0/0 de carbonate ferreux, et le résidu solide de l'eau de la source « Kazimire » en contient 6,02 0/0. Il n'y a que les sources de Spa et d'Altwasser qui renferment plus de carbonate ferreux.

M. Przybytek présente, au nom de M. ORLOWSKY, une note sur l'emploi de l'hyposulfite de sodium en remplacement de l'hydrogène sulfuré dans l'analyse qualitative.

M. Boutlerof communique, au nom de M. ORLOFF, une note sur l'hydrogénation de l'essence de térébenthine et du cymène. Se basant sur ses propres expériences, l'auteur admet que lors de la réduction par HI du térébenthène droit du Pinus maritima, on obtient, outre certains produits de décomposition, un mélange d'isomères en $C^{10}H^{20}$, bouillant entre 155° et 170° , dont les densités augmentent à mesure que les points d'ébullition s'élèvent.

Ce sont des composés saturés qui rappellent les hexahydrures benzéniques, mais qui s'en distinguent en ce qu'ils ne donnent pas de dérivés nitrés correspondants. En étudiant l'hydrogénation du cymène, l'auteur a trouvé que si l'on se place dans les conditions où le térébenthène fixe 4 atomes d'hydrogène, le cymène se décompose en donnant un hydrocarbure gazeux, et des hydrocarbures liquides, bouillant entre 105° et 115° , parmi lesquels se trouvent le toluène et l'hydrotoluène.

M. Boutleroff annonce, au nom de MM. MARKOVNIKOFF et OGLOBINE que dans l'action du chlore sur les hydrocarbures C^nH^{2n} , qui se trouvent dans le pétrole du Caucase, les auteurs ont obtenu des hydrocarbures chlorés $C^nH^{2n-1}Cl$; il y a formation simultanée de plusieurs isomères. Quelques-uns de ces carbures se décomposent facilement, en donnant des hydrocarbures de la série C^nH^{2n+2} . Ces hydrocarbures chlorés sont analogues aux

chlorures des hydrocarbures C^6H^{2n+2} par la propriété qu'ils ont de former par double décomposition des éthers acétiques. Les auteurs ont constaté la présence d'hydrocarbures aromatiques dans plusieurs fractions du pétrole brut non encore étudiées. Ils ont rencontré, entre autres, le diéthyle-toluène et le pseudo-cumène.

M. Boutleroff rend compte des travaux suivants de M. GUSTAWSON :

1° Sur la cause de l'effet considérable que produisent des quantités minimales de chlorure ou de bromure d'aluminium.

Lorsqu'on agite le composé $AlBr^3 \cdot 3C^6H^6$ avec du toluène, ce dernier se combine avec une partie d' $AlBr^3$ en déplaçant la benzine. Un semblable déplacement se produit lorsqu'on fait agir le cymène sur le composé $AlBr^3 \cdot 3C^6H^6$. C'est ce partage d' $AlBr^3$ entre les hydrocarbures aromatiques qui peut, selon l'auteur, expliquer l'effet considérable que produisent de très petites quantités des sels haloïdes de l'aluminium;

2° Sur les conditions de la transformation du radical propyle normal en isopropyle.

L'auteur a trouvé que le bromure de propyle normal, se transforme en bromure d'isopropyle par l'action d' $AlBr^3$, même à la température ordinaire, mais la vitesse de cette transformation dépend de la température et des quantités relatives des composés mis en réaction. L'auteur a constaté que lors de l'action d' $AlBr^3$ sur le bromure de propyle normal, la transformation du radical propyle normal est accompagnée de l'action propre du bromure sur $AlBr^3$, et que cette transformation a lieu également lorsqu'on fait réagir le bromure sur le composé double de bromure d'aluminium et de propyle.

La présence d' $AlBr^3$ libre n'est donc pas nécessaire pour transformer le propyle normal en isopropyle. La transformation du propyle normal n'a pas lieu lors de l'action de son bromure sur la combinaison d' $AlBr^3$ avec un hydrocarbure aromatique quelconque; ceci prouve que dans la synthèse des hydrocarbures aromatiques, par le procédé de MM. Friedel et Crafts, il ne reste pas d' $AlBr^3$ libre, mais que ce dernier se combine avec les carbures aromatiques, et que c'est justement au moyen de ces combinaisons que s'effectue la synthèse.

M. ALIXIEFF expose les résultats de ses recherches thermiques sur les solutions aqueuses de l'acide salicylique à l'état solide et à l'état liquide. Ces essais ont montré qu'une solution de l'acide

à l'état liquide contient plus de chaleur que celle de l'acide solide. La différence trouvée dépasse les erreurs d'expérience. L'auteur continue ses recherches.

Le neuvième fascicule, du tome 14 du *Journal de la Société chimique russe* renferme les mémoires suivants :

Sur quelques oxydes de la série $C^2H^{2n}O$, et sur la manière dont ils se comportent en présence de l'eau, par M. Elkétoff.

Sur l'oxydation du soufre répandu sur les vignes, par M. Basaroff.

SÉANCE DU 2-14 DÉCEMBRE 1882.

M. Mendéléeff est élu président, en remplacement de M. Boutleroff.

Sur la proposition de M. Markownikoff, M. Boutleroff est élu à l'unanimité membre honoraire de la Société.

M. KONOVALOFF rend compte de ses expériences sur le chlorure de pyrosulfuryle (voir *Comptes rendus*, t. 15, p. 1284).

M. SOKOLOFF présente les résultats des analyses de l'air faites à l'aide de son eudiomètre et décrit les modifications qu'il a apportées à la construction de ce dernier.

M. ALMEDINGEN communique de nouveaux faits relatifs à la transformation du crotonylène en hydrocarbure $C^{12}H^{18}$ par l'action de l'acide sulfurique (*Bull.*, t. 37, p. 493. L'hydrocarbure obtenu répond par ses propriétés (points d'ébullition et de fusion, densité de vapeur, etc.) à l'hexaméthylbenzine $C^6(CH^3)^6$.

M. POEHL a étudié la putréfaction de la farine et l'action de l'ergot sur cette dernière pour rechercher la cause de la maladie nommée *raphanie*. Cette maladie provient, selon l'auteur, de l'emploi, comme nourriture, des farines pourries contenant de l'ergot. L'action nocive de la farine pourrie est due aux ptomaines qui se forment lors de la décomposition de la peptone provenant des matières albuminoïdes de la farine.

L'ergot possédant, d'après les expériences de l'auteur, la propriété de transformer les matières albuminoïdes, contribue ainsi indirectement à la formation des ptomaines dans la farine.

M. MENDELÉEFF annonce que les hydrocarbures du pétrole bouillant entre 30° et 40° ont une densité comprise entre 0,625 et 0,637 (à $+ 18^\circ$), c'est-à-dire la même densité que les hydrocarbures du pétrole de Pensylvanie présentant les mêmes points d'ébullition. Ce fait est d'autant plus remarquable que les hydro-

carbures du pétrole d'Amérique, dont la température d'ébullition est située au-dessus de 40° , sont moins denses que les hydrocarbures de Bakou possédant la même température d'ébullition. L'un des hydrocarbures obtenus par l'auteur est le pentane C^5H^{12} . L'auteur poursuit ses recherches.

M. MENDELÉEFF expose ses idées sur la structure de la benzine.

M. MENDELÉEFF communique ses recherches sur le mode de préparation d'une huile d'éclairage pouvant être employée sans danger dans les lampes. L'auteur a trouvé que, lorsqu'on mélange du kérosène ordinaire du pétrole de Bakou ($d=0,82$ à $0,83$) s'enflammant à $20-30^{\circ}$, avec l'huile du même pétrole ($d=0,86-0,88$) s'enflammant au-dessus de 100° , dans les proportions suivantes lesquelles ces deux substances se trouvent dans le pétrole brut (100 p. de pétrole donnent 20 à 30 p. de kérosène, et 10 à 20 p. de l'huile intermédiaire), on obtient une huile d'éclairage ($d=0,84-0,85$) qui ne s'enflamme qu'entre 50 et 70° , et qui brûle très bien dans les lampes ordinaires.

M. Sokoloff dépose une note de M. KROKINE sur le dosage de l'urée.

Le premier fascicule du tome **15** du *Journal de la Société chimique russe* renferme les mémoires suivants :

1° Sur l'emploi de l'hyposulfite d'ammonium, au lieu de l'hydrogène sulfuré, dans l'analyse qualitative par M. ORLOWSKY ;

2° Sur l'hydrogénation de l'essence de térébenthine et du cymène, par M. ORLOFF ;

3° Sur la cause de l'effet considérable que produisent des quantités minimales de chlorure et de bromure d'aluminium, par M. GUSTAVSON ;

4° Recherches sur le pétrole du Caucase, par MM. BEILSTEIN et KOURBATOFF.

Ces recherches ont donné les résultats suivants :

Le pétrole de Bakou contient principalement des hydrocarbures de la série C^nH^{2n} , identiques avec les produits de l'hydrogénation des hydrocarbures aromatiques C^nH^{2n-6} .

Le pétrole des puits désignés sous le nom de puits royaux est composé principalement d'hydrocarbures C^nH^{2n+2} auxquels sont mélangés des hydrocarbures C^nH^{2n-6} ; il renferme très peu d'hydrocarbures en C^nH^{2n} .

Le pétrole d'Amérique contient des hydrocarbures en C^nH^{2n+2} et C^nH^{2n-6} et une très petite quantité d'hydrocarbures en C^nH^{2n} .

En outre, il renferme beaucoup d'hydrocarbures solides (paraffines) qu'on ne trouve pas dans le pétrole russe.

L'huile d'éclairage provenant du pétrole de Bakou, étant plus dense que celle provenant du pétrole d'Amérique, brûle en donnant une clarté beaucoup plus grande; aussi bien, elle renferme des hydrocarbures sensiblement plus riches en carbone.

REVUE INDUSTRIELLE

Industrie sucrière. De l'extraction du sucre des mélasses :

par M. Maximilien GERBER (1^{re} partie).

L'industrie sucrière s'est préoccupée dès le principe, de l'extraction du sucre cristallisable contenu dans les mélasses et qui représente une proportion assez importante (12 à 15 0/0) du sucre total de la betterave. Dubrunfaut a proposé, à cet effet, deux méthodes que la pratique a généralement adoptées.

L'une d'elles est fondée sur la diffusion d'un mélange liquide à travers un septum de papier parchemin (osmose) (1); nous n'avons pas à nous en occuper ici.

L'autre méthode repose sur la propriété de la saccharose, de former avec les terres alcalines et spécialement avec la baryte, à la température de l'ébullition, un saccharate insoluble : $C^{12}H^{22}O^{11}BaO$ (2).

La précipitation d'une solution de sucre par l'hydrate de baryte est suffisamment complète pour qu'on ait songé d'abord à extraire directement, à l'aide de cette réaction, le sucre des jus de betterave; la saccharose, séparée de sa combinaison barytique, est assez pure pour cristalliser en presque totalité. Ce procédé, breveté par Dubrunfaut et de Massy, entraîne cependant à des frais trop considérables, pour qu'il ait pu prévaloir sur la méthode simple, consistant à éliminer le plus possible les substances étrangères par la défécation, et à concentrer ensuite à cristallisation, quitte à perdre, dans les mélasses, une certaine quantité de sucre.

Tout autres sont les conditions économiques pour le traitement de la mélasse, sorte de caput mortuum de peu de valeur, quoique renfermant en moyenne 50 0/0 de sucre cristallisable. Le procédé d'extraction de la saccharose par la baryte devient ici, lorsqu'on peut se procurer cette terre dans des conditions favorables, aussi

(1) Dubrunfaut, brevet français, 1854.

(2) Peligot, Comptes rendus, XXXII, p. 333.

rémunérateur que le procédé par dialyse, et plusieurs grandes usines l'ont mis en pratique dès longtemps.

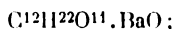
L'application du procédé à la baryte ne présente aucune difficulté : on ajoute à la mélasse, chauffée vers 100°, une quantité d'eau de baryte bouillante, saturée, marquant de 30 à 32° B° telle qu'il y ait en présence $1 \frac{1}{4}$ à $\frac{1}{2}$ BaO pour une molécule de saccharose $C^{12}H^{22}O^{11}$. Le précipité de saccharate monobarytique est recueilli et lavé sur filtre ou dans la turbine, avec de l'eau bouillante. Décomposé par CO_2 , il fournit des sirops peu colorés qu'on débarrasse, par une addition de plâtre ou d'alun, d'une petite quantité de baryte dissoute, que l'on filtre sur noir et que l'on concentre ensuite à cristallisation.

La proportion de sucre obtenu de la sorte, varie avec la nature et la provenance de la mélasse. On peut extraire, de quelques mélasses de betteraves, jusqu'à 95-97 0/0 de la saccharose contenue. Le plus souvent, le rendement est moins élevé et ne dépasse pas 80 0/0 ; il peut même tomber à 50 0/0 et au-dessous. L'inégalité du rendement est due, d'après *Stammer*, à la présence d'une proportion plus ou moins grande de sucre interverti ; c'est ainsi que la séparation de saccharate de baryum est très incomplète avec les mélasses de canne à sucre, riche en dextrose et en lévulose.

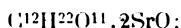
On sait depuis longtemps que la strontiane et la chaux fournissent, comme la baryte, des combinaisons insolubles avec la saccharose, et l'on connaît la régularité remarquable qui existe dans la composition des saccharates alcalino-terreux.

Que l'on dissolve, dans trois portions égales d'un même sirop, des quantités de baryte, de strontiane et de chaux proportionnelles à leurs poids moléculaires respectifs, et à raison d'une molécule de terre alcaline par molécule de saccharose ; que l'on porte ensuite ces liqueurs à l'ébullition :

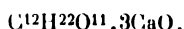
On obtiendra, dans la première liqueur, un précipité de saccharate monobarytique :



Avec la strontiane, il se forme un saccharate bibasique ;



avec la chaux enfin, c'est une combinaison à trois molécules de CaO qui prend naissance :



Il résulte de là que, la première liqueur étant à peu près *désucriée*, la seconde contiendra encore au moins la moitié, et la troisième les deux tiers du sucre primitif.

On voit immédiatement, d'après cela, les défauts du traitement par la chaux. Une liqueur sucrée même assez concentrée ne dissout à froid que 3CaO environ, pour $2\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$; dans les conditions de dilution du travail industriel, on peut au plus dissoudre 1CaO par molécule de saccharose. Un sirop ne cédera donc, au premier traitement calcique, que le tiers, au maximum, du sucre qu'il contient; il faudra par conséquent multiplier les opérations, dissolution de la chaux à froid, précipitation à l'ébullition, décantage, etc., pour désucrier suffisamment une mélasse. Outre les frais de main-d'œuvre, de réchauffage, etc., auxquels entraîne cette méthode, on éprouve un déchet notable en sucre; celui-ci s'altère (s'intervertit?) assez rapidement dans les solutions chaudes (1).

Enfin le sucre, isolé de la sorte, est moins pur que le sucre isolé de la même mélasse par la combinaison barytique.

Ces circonstances expliquent suffisamment qu'en dépit du bon marché relatif de la chaux, on lui ait longtemps préféré les autres terres alcalines, la baryte et la strontiane, pour le traitement des mélasses. Nous verrons plus loin qu'aujourd'hui, les imperfections inhérentes au traitement calcaire primitif ayant, en grande partie, disparu, la chaux tend à reprendre, sur ses congénères, la prééminence industrielle que lui assignent *a priori* l'abondance de son carbonate, la facile caustification de celui-ci, en un mot, ses avantages économiques.

Il n'est pas sans intérêt de signaler, auparavant, quelques procédés particuliers (méthode à la strontiane, méthodes mixtes : à la chaux et à la baryte) qu'on a proposés ou employés, dans ces derniers temps, en Allemagne.

J'ai rappelé que la combinaison qui précipite, à l'ébullition, d'une solution équimoléculaire de strontiane et de sucre, est un saccharate bibasique :



Cette circonstance n'est plus ici un obstacle, comme dans le cas analogue de la chaux. L'hydrate de strontiane est assez so-

(1) Une solution de 200 grammes de sucre dans 1,000 grammes d'eau, chauffée pendant 27 heures à 100°C , perd complètement son pouvoir rotatoire (Maumené).

luble dans l'eau, pour qu'on puisse mettre 2SrO , en présence d'une molécule de sucre, dans des liqueurs de concentration convenable.

Dubrunfaut, en même temps que la baryte, avait proposé la strontiane, pour le traitement des jus sucrés (1850). Stammer fit voir (1862-1863) que le sucre, isolé par la strontiane, est immédiatement beaucoup plus pur que celui que l'on extrait, d'une même mélasse, par l'intermédiaire de la chaux. Il estima d'ailleurs qu'un procédé basé sur l'emploi de la strontiane était peu intéressant à cause de la cherté de la matière première.

Néanmoins, en 1866, un brevet, pour cet objet, fut pris par Jünemann : les mélasses sont traitées dans les conditions du traitement barytique, dont nous avons parlé ; on mélange à de la mélasse chauffée, une solution bouillante d'hydrate de strontiane ; on recueille le précipité de saccharate et on le décompose ensuite par l'acide carbonique. Ce brevet ne semble pas avoir reçu d'application industrielle immédiate.

Une grande raffinerie allemande (Dessau) a cependant entrepris, et, depuis 1871, pratiqué avec succès l'extraction du sucre par la strontiane. Mais le fait est resté secret jusqu'au moment où un savant auquel l'industrie allemande doit bien des progrès, Scheibler, eut, à son tour, breveté un procédé de désucrage des mélasses par la strontiane. (Brevet allemand, n° 15,385.)

D'après une publication de Scheibler, voici comment était appliqué son brevet, il y a 8 à 10 mois, dans la « Zuckerraffinerie Rositz bei Altenburg » ; ce procédé ne diffère que par quelques points de détail de celui que décrit le brevet n° 15,385 ; il est aussi, sans doute, très semblable à celui d'après lequel travaille la raffinerie de Dessau.

La combinaison strontique se fait dans de grandes cuves à agitateur dont le fond est garni d'un serpentín barboteur. La dissolution de strontiane à 10-13 0/0 $\text{SrO} + 8\text{H}^2\text{O}$ est portée à l'ébullition puis enrichie jusqu'à 20-25 0/0 par addition d'hydrate cristallisé.

On ajoute alors, en même temps qu'on force l'introduction de vapeur et qu'on met l'agitateur en marche, la moitié de la mélasse à traiter ; puis, en remuant continuellement, on dissout successivement, de l'hydrate de strontiane et de la mélasse, jusqu'à ce que, celle-ci étant entièrement employée, la liqueur marque une alcalinité de 12 à 14 0/0 $\text{SrO} + 8\text{H}^2\text{O}$. A ce moment, on a mis en

réaction pour une partie de sucre, contenu dans la mélasse, $2\frac{1}{2}$ parties d'hydrate de strontiane — soit un peu plus de 3 molécules SrO par molécule de saccharose $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. — Et la précipitation est si complète, que les liqueurs n'accusent plus, au polarimètre, que 0,3 à 0,8 0/0 de sucre.

Le saccharate de strontiane fraîchement précipité se rassemble rapidement au fond de la cuve, sous la forme d'une poudre dense, sablonneuse, brun-clair lorsqu'elle est imbibée d'eau-mère fortement colorée, d'une teinte paille souvent presque insensible, lorsqu'elle est exprimée et lavée.

Dans l'usine de Rositz, on traite, en une fois, 300 k. de mélasse auxquels s'ajoutent 900 litres environ de solution strontique, puis le reste de l'alcali nécessaire à l'état d'hydrate cristallisé.

La mise en réaction en deux ou plusieurs portions successives de la mélasse et de la strontiane, permet d'opérer la précipitation complète, dans un total de solvant bien moindre, que si l'on opérât en mélangeant la mélasse avec l'eau de strontiane saturée, nécessaire pour fixer le sucre à l'état de saccharate bibasique.

La précipitation achevée, la masse est aussitôt envoyée sur des filtres à vide; l'étoffe repose sur une toile métallique qui elle-même s'appuie sur une plaque de fonte percée d'ouvertures; celle-ci représente la paroi supérieure d'une caisse à vide en forme de demi-cylindre couché.

Le liquide enlevé par la pompe d'aspiration est dirigé dans des cristallisoirs où il ne tarde pas à déposer l'excès de strontiane dissoute.

Le saccharate recueilli est lavé sur filtre, avec une solution chaude, à 10 0/0 de strontiane, qu'on laisse passer librement, sans faire agir la pompe. La liqueur de lavage ainsi obtenue contient de 0,2 à 0,7 0/0 de sucre et est employée, dans une opération suivante, en lieu et place de la lessive fraîche à 10 0/0 $\text{SrO} + 8\text{H}_2\text{O}$.

Le magma de saccharate strontique, qui offre alors une couleur jaune paille, souvent très atténuée, est enlevé à l'aide de pelles et de seaux en bois et dirigé dans un local dit rafraichissoir. Là, sous l'influence d'une température qu'on maintient aussi basse que possible (10 à 12° C), le saccharate se dédouble bientôt en hydrate de strontiane cristallisé et en une dissolution strontique de sucre. La quantité de strontiane que l'on retrouve ainsi

et que l'on emploie immédiatement à de nouvelles opérations comporte environ la moitié de l'alcali total du saccharate; souvent même, dans de bonnes conditions de température, il cristallise plus de la moitié de la strontiane; en sorte que la liqueur contient alors moins de 1SrO pour une molécule de saccharose $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$. Au bout de 24 à 72 heures, suivant l'époque, le déboulement étant complet, l'hydrate est recueilli, turbiné, lavé avec un peu d'eau froide; il rentre aussitôt dans la fabrication.

Quant à l'eau-mère sucrée, réunie aux eaux de lavage de l'hydrate, elle est soumise à une première saturation. On la dirige, à cet effet, dans une cuve à agitateur, où pénètrent un serpentín barboteur pour la vapeur et un tube abducteur pour le gaz carbonique. Cette cuve est de plus munie vers la partie supérieure, d'un tube-serpentin percé de trous; cette disposition permet, au moyen d'un jet de vapeur, d'abattre les écumes qui se forment en abondance dans le cours de l'opération.

On chauffe au préalable la liqueur vers 60°C , puis on y injecte de l'acide carbonique, jusqu'à ce qu'une prise d'eau infiltrée, n'indique plus qu'une alcalinité de 0,04 à 0,06 de strontiane (SrO). On fait bouillir pendant quelques minutes, puis on passe au filtre presse. La liqueur filtrée bien claire, subit immédiatement une seconde saturation.

Le carbonate strontique est lavé, dans la presse même, par un courant d'eau chaude empruntée à une chaudière spéciale et qui circule, sous pression, dans les plateaux.

Les eaux de lavage, refroidies, servent à lessiver l'hydrate de strontiane provenant de la décomposition du saccharate.

La seconde saturation est poussée à fond, c'est-à-dire qu'on prolonge le courant de CO_2 jusqu'à transformation complète de l'alcali en carbonate. On porte ensuite à l'ébullition, pendant quelque temps, pour décomposer le bicarbonate qui a pu se former.

Le traitement ultérieur du jus filtré est celui que l'on connaît : filtration sur noir, concentration, nouvelle filtration du sirop concentré et enfin évaporation dans le vide à cristallisation.

Nous avons dit que la liqueur, d'où s'est précipité à l'ébullition le saccharate strontique, dépose, par le refroidissement, de l'hydrate $\text{SrO} + 8\text{H}_2\text{O}$. Ces cristaux sont colorés en un brun plus ou moins intense; mais on peut, sans inconvénient, les réemployer tels quels. Pour récupérer la strontiane, dont sont chargées les

eaux-mères, on la carbonate par un courant de gaz CO_2 , en même temps qu'on déplace la portion de cette terre alcaline combinée à des acides organiques, par une addition de carbonate alcalin.

Le gaz carbonique est emprunté aux fours à caustification de la strontianite. Ces fours ne diffèrent point de ceux où l'on cuit le calcaire, la décomposition du carbonate strontique exigeant simplement une température plus élevée. (A suivre.)

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Chaleur de formation des glycolates ;

par M. DE FORCRAND (1).

En réponse à une note publiée antérieurement par M. Tommasi (Bull. t. 39, p. 602), l'auteur rappelle que la loi des constantes thermiques de substitution a été énoncée, dès 1842, par Andrews, puis de nouveau par Favre et Silbermann en 1853, et que les résultats de ses expériences ne pouvaient être prévus *a priori*.

W. G.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur le diphényldi-isolindol ; par M.R. MÖHLAU (2).

Lorsque l'on opère en grand pour préparer le méthylbenzoyl-anilide, c'est-à-dire par exemple : avec 20 grammes d'aniline et 10 grammes de méthylbenzoyl bromé, il se produit une vive réaction ; il se dégage de la vapeur d'eau, et on n'obtient pas le corps cherché. Il se forme, en effet, dans ces conditions un corps tout différent, le *diphényldiisolindol*, qu'on prépare de la manière suivante :

On ajoute peu à peu 10 grammes de méthylbenzoyl bromé à 20 grammes d'aniline en ébullition ; il se dépose des cristaux de bromhydrate d'aniline ; on acidule avec l'acide chlorhydrique pour dissoudre l'aniline en excès, et on recueille sur filtre une masse cristalline jaunâtre, qu'on purifie par cristallisation dans

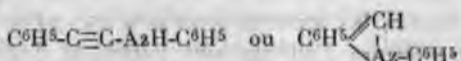
(1) *Comptes rendus*, t. 96, p. 838.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2490.

l'alcool, et finalement par distillation sèche, dans le vide; le produit qui distille cristallise par refroidissement; on purifie finalement par plusieurs cristallisations dans le sulfure de carbone, et on obtient des lamelles incolores fusibles à 181°. Pour 10 grammes de méthylbenzoyle bromé employés, on obtient 8 grammes de produit pur. La présence de bromhydrate d'aniline et le dégagement de vapeur d'eau appuyaient l'hypothèse de la formation d'un corps analogue à l'isoindol, selon l'équation :



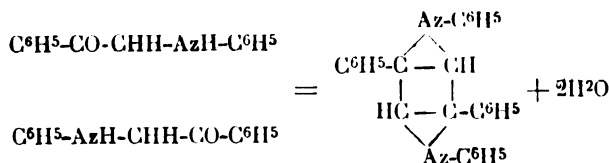
L'analyse centésimale correspond, en effet, à la formule d'un phénylisoindol, $C^{14}H^{11}Az$. La formation de ce corps ne peut s'expliquer que si l'on admet une élimination d'eau intramoléculaire dans le méthylbenzoyle-anilide; mais le phénylisoindol ne pourrait posséder que l'une des deux formules de constitution :



D'après la seconde, on aurait ainsi un isoindol, dans lequel l'atome d'hydrogène du groupe imide serait remplacé par un reste phényle. Mais les deux formules sont en désaccord avec la résistance qu'oppose à l'action des réducteurs les plus énergiques, l'amalgame de sodium, le zinc et l'acide acétique, l'acide iodhydrique et le phosphore à 200°. En déterminant la densité de vapeur de ce corps, l'auteur a reconnu que la grandeur moléculaire est, non pas $C^{14}H^{11}Az$, mais bien $C^{28}H^{22}Az^2$.

Le produit obtenu en faisant agir, à chaud, le méthylbenzoyle bromé sur l'aniline est donc un diphényldiisoindol; il se forme tout simplement par condensation de deux molécules de méthylbenzoyle-anilide et peut, en effet, être préparé directement en introduisant peu à peu ce corps-anilide dans l'aniline bouillante.

Suivant le mécanisme de la condensation, on peut attribuer deux formules différentes de constitution au diphényldiisoindol; selon toutes les probabilités, celle-ci serait :



Ce corps, dans lequel un atome d'azote serait lié à trois atomes de carbone différents, serait le premier représentant de la classe des *paranitrides*. L'étude des dérivés du diphényldiisoinol vient à l'appui de sa constitution.

Il est soluble dans les acides minéraux concentrés; l'eau le précipite sans altération de ses dissolutions. Il se comporte comme une amine tertiaire, fournit un bleu verdâtre, lorsqu'on le chauffe avec le chlorure de zinc et le trichlorure de benzyle, une matière colorante violette avec les dérivés imidés des quinones chlorées, et se combine enfin aux dérivés diazoïques. Par oxydation avec l'acide chromique en solution acétique, on obtient l'acide benzoïque.

Le *picrate* cristallise dans l'alcool.

Le dérivé nitrosé, $C^{28}H^{20}Az^2(AzO)^2$, se prépare en ajoutant peu à peu une molécule de nitrite de sodium à une molécule de diphényldiisoinol, en dissolution dans l'acide acétique cristallisable. Il se dépose des cristaux prismatiques, qu'on fait cristalliser dans un mélange d'aniline (une partie) et d'acide acétique cristallisable (deux parties); lamelles rhombiques, brunissant à 230° et fusibles à 244° .

En traitant ces cristaux par l'acide chlorhydrique concentré, ils se colorent en rouge, sans se dissoudre; il s'est formé un *chlorhydrate* $(C^{28}H^{20}Az^2)(AzO)^2(HCl)^2$, qui se décompose lorsqu'on le chauffe avec de l'eau.

Le *nitrate* se prépare d'une manière analogue; il est également décomposable par l'eau. Lorsqu'on le chauffe avec l'acide nitrique, il se dissout tout d'abord; bientôt il se dépose de petites aiguilles; c'est probablement un dérivé mono-ou dinitré qui se forme de la même manière que la diméthylaniline dinitrée lorsqu'on chauffe le nitrate de nitrosodiméthylaniline.

L'acide sulfurique étendu se comporte comme les acides nitrique et chlorhydrique. L'acide concentré dissout le dinitrosodiphényldiisoinol sans le décomposer.

En le réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient une base diamidée.

Il ne fournit pas la réaction de Liebermann, mais semble avoir une grande analogie avec la nitrosodiméthylaniline. L'auteur est porté à admettre que les groupes AzO seraient substitués dans les restes phényles; le diphényldiisoinol se comporterait ici encore comme la diméthylaniline.

H. G.

Sur les matières colorantes azoïques dérivées du diphényl-di-isindol; par M. R. MÖHLAU (1).

L'étude des propriétés du diphényldiisindol ayant démontré que ce corps fonctionne comme une amine tertiaire, l'auteur a cherché à préparer des combinaisons azoïques, du même genre que celles fournies par la diméthylaniline. Il a préparé trois combinaisons types avec le diazobenzol tribromé, le paradiazophénol dibromé et l'acide diazophényl-parasulfonique.

Diphényldiisindolazobenzol tribromé, $C^{40}H^{24}Az^6Br^6$. — On ajoute deux parties de chlorhydrate de diazobenzoltribromé à une solution alcoolique d'une partie de diphényldiisindol; on additionne de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et on laisse reposer quelque temps, en chauffant légèrement. Le liquide brunit, et il se dépose de fines aiguilles qu'on fait cristalliser dans l'acide acétique cristallisable; c'est le chlorhydrate, dont on peut isoler la base, en le chauffant avec une solution de carbonate de sodium; celle-ci peut être obtenue cristallisée en ajoutant de l'acide acétique, et finalement de l'alcool à 50 0/0, à une solution de chlorhydrate dans l'aniline. Prismes jaune-orangé, fusibles à 149-150°, insolubles dans l'eau, mais solubles dans les dissolvants ordinaires.

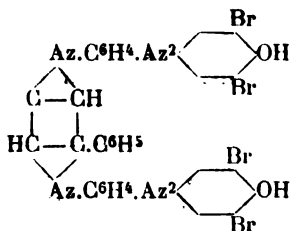
Ce corps est une combinaison d'une molécule de diphényldiisindol avec deux molécules de diazobenzol tribromé symétrique; la liaison se fait très probablement dans les deux restes phényles des deux groupes $= Az-C^6H^5$ du diphényldiisindol.

Diphényldiisindolazophénol dibromé, $C^{40}H^{26}Az^6Br^4O^2$. — On ajoute 1,5 partie de paradiazophénol dibromé et quelques gouttes d'acide chlorhydrique à une solution alcoolique d'une partie de diphényldiisindol; on chauffe légèrement et on fait cristalliser dans l'acide acétique cristallisable les aiguilles qui se déposent; on obtient des prismes brillants, vert-olive, insolubles dans l'eau, et qu'on peut décomposer en les traitant par quelques gouttes de soude caustique.

La base libre peut être obtenue à l'état de pureté en ajoutant de l'acide acétique cristallisable et de l'eau à la solution du chlorhydrate dans l'aniline; elle cristallise dans l'alcool sous la forme de prismes jaunes verdâtres, fusibles à 198° en se décomposant. La solution aqueuse du sel sodique teint la soie et la laine en jaune.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2490.

Le *paradiazophénol dibromé* employé à cette préparation dérive du *phénol dibromé*, dont la constitution a été déterminée par M. Baeyer : $\text{Br} : \text{OH} : \text{Br} = 6 : 1 : 2$. Le schéma suivant représente la constitution présumée de la combinaison azoïque :



Acide diphényldiisindolazobenzol-sulfonique, $\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{Az}_6\text{S}_2\text{O}_6$.

— On le prépare de la même manière que les corps précédents, en ajoutant une partie d'acide diazobenzol-parasulfonique à une solution alcoolique d'une partie de diphényldiisindol ; on transforme le produit de la réaction en sel sodique, qu'on décompose ensuite en faisant passer un courant de gaz HCl dans la solution diluée.

L'acide libre est peu soluble dans tous les dissolvants.

Le sel sodique cristallise sous la forme de lamelles jaunes. Le sel d'argent est précipité de la solution ammoniacale sous la forme de prismes rouges.

Le sel sodique teint la laine et la soie à peu près comme la chrysoïdine, mais avec moins d'intensité que la combinaison azoïque dérivée du phénol dibromé.

En chauffant cet acide sulfonique avec l'étain et l'acide chlorhydrique, on décolore la solution, et en ajoutant de l'eau, on précipite un mélange d'acide amido-phénylparasulfonique et de diphényldiisindol régénéré.

La solution contient le chlorhydrate d'une nouvelle base qu'on peut mettre en liberté par la soude caustique et distiller avec la vapeur d'eau ; elle cristallise dans l'eau sous la forme de prismes fusibles à 48° ; sa dissolution dans l'éther s'oxyde et présente alors une belle fluorescence bleue.

Cette base est peut-être un dérivé diamidé du diphényldiisindol ; elle semble être identique au produit de réduction du dinitrosodiphényldiisindol.

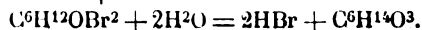
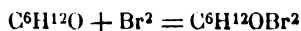
Sur les produits de condensation des aldéhydes et sur leurs dérivés; par MM. A. LIEBEN et S. ZEISEL (1).

Méthyléthylacroléine $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$: — L'aldé-

hyde propionique, préparée en oxydant l'alcool propylique normal au moyen du mélange chromique, est chauffée en vase clos à 100° pendant 48 heures avec son volume d'une solution à 27,7 0/0 d'acétate de sodium. On distille ensuite le produit dans un courant de vapeur d'eau, puis on fractionne le liquide distillé au thermomètre et dans une atmosphère de gaz carbonique.

La méthyléthylacroléine est un liquide incolore, presque insoluble dans l'eau, doué d'une odeur pénétrante qui rappelle celle de l'aldéhyde crotonique; elle bout à 136°,7 sous une pression de 741^{mm},3; sa densité à 20° est de 0,8577. Au contact de l'air, elle se colore peu à peu en jaune en s'oxydant. Elle se dissout dans le bisulfite de sodium avec dégagement de chaleur en formant une combinaison cristallisée. Elle fixe directement une molécule d'acide chlorhydrique en donnant un dérivé instable. Elle se combine au brome en fournissant un liquide incolore, ayant pour formule $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{OBr}^2$, qui s'altère spontanément en perdant de l'acide bromhydrique : ce dérivé se dissout avec dégagement de chaleur dans le bisulfite de sodium avec lequel il se combine en donnant des cristaux ayant pour composition $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{OBr}^2\text{SO}^3\text{NaH} + 3\text{H}^2\text{O}$.

Réduction de la méthyléthylacroléine. — La réduction de la méthyléthylacroléine par le fer et l'acide acétique fournit de l'aldéhyde caproïque et un mélange de deux alcools ayant pour formules $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}$ et $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}$: ce mélange bout vers 152° et ne peut être scindé par distillation. On le chauffe pendant 12 heures au réfrigérant ascendant avec du brome et avec une grande quantité d'eau; on soumet ensuite le produit à la distillation; il passe un liquide d'où se sépare par le repos une huile qui n'est autre que l'alcool hexylique $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}$, tandis qu'il reste dans le résidu une glycérine hexénylique $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^3$ formée aux dépens de l'alcool non saturé $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}$ suivant les deux équations :



L'alcool hexylique $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^2\text{OH} \end{smallmatrix}$ est peu

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 10-88.

soluble dans l'eau; il bout à 146°,6 sous une pression de 737^{mm},7 et a une densité de 0,8396 à 0°; il est inactif sur la lumière polarisée.

Chauffé à 110° pendant 12 heures avec de l'anhydride acétique, il fournit une acétine $C^6H^{13}C^2H^3O^2$ bouillant à 162°,2 sous une pression de 746^{mm},3, et ayant pour densité 0,8717 à 25°.

Chauffé à 150° avec de l'acide bromhydrique saturé à 0°, il se transforme en une bromhydrine $C^6H^{13}Br$, qui bout à 142-145° sous 748^{mm},3 de pression : chauffée à 150° pendant 30 heures avec de l'eau, cette bromhydrine donne de l'hexylène et un liquide bouillant à 147°, qui paraît isomérique avec l'alcool hexylique d'où on était parti.

Oxydé par le mélange chromique, l'alcool hexylique donne de la méthylpropylacétone, de l'acide méthylpropylacétique et une certaine quantité de caproate d'hexyle.

La *glycérine hexénylique* $CH^3-CH^2-CH.OH-C.OH < \begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^2OH \end{smallmatrix}$

est isolée par le procédé suivant. Le résidu de la distillation de l'alcool hexylique est saturé par l'oxyde de plomb à chaud, puis évaporé; on reprend le résidu par l'alcool, on élimine le plomb par l'hydrogène sulfuré, on sature avec l'acétate d'argent l'acide bromhydrique remis en liberté, puis on évapore et on chauffe le résidu à 150° pendant 24 heures avec un excès d'anhydride acétique : on transforme ainsi la glycérine en triacétine $C^6H^{11}(C^2H^3O^2)^3$. Cette triacétine est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, doué d'une odeur faible et aromatique, et bouillant à 153°,8-155°,8 sous 21 millimètres de pression. La glycérine, régénérée de sa triacétine par l'eau de baryte à l'ébullition, et purifiée par lavage à l'éther, constitue un liquide épais, incolore, bouillant à 170-176° sous une pression de 53 millimètres. Chauffée à 100° en tube scellé avec de l'acide iodhydrique, elle fournit un iodure d'hexyle qui bout à 154-160°.

Oxydation de la méthyléthylacroléine.—L'oxydation de la méthyléthylacroléine peut s'effectuer soit par le mélange chromique à froid, soit par l'oxygène libre, soit par l'oxyde d'argent et l'eau : les produits sont les mêmes dans tous les cas ; ils sont formés d'acide carbonique, d'acide formique, d'acide acétique, d'acide propionique et de deux acides nouveaux, l'acide méthyléthylacrylique et un acide dioxycaproïque. Ces deux derniers peuvent être séparés l'un de l'autre par la distillation dans un courant de vapeur

d'eau : le premier passe avec ce liquide, tandis que l'autre reste dans le résidu.

L'acide dioxycaproïque $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH.OH} - \text{C.OH} < \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CO}^2\text{H} \end{smallmatrix}$ se présente en cristaux fusibles à $150^\circ, 7$, très solubles dans l'eau ; il forme un sel de calcium $(\text{C}^6\text{H}^{11}\text{O}^4)^2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$ bien cristallisé et hygroscopique.

L'acide méthyléthylacrylique $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CO}^2\text{H} \end{smallmatrix}$ forme de grands prismes incolores clinorhombiques, fusibles à $24^\circ, 4$, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, la benzine ; il bout à 213° sous une pression de 750 millimètres ; sa densité à l'état liquide (25°) est de 0,9812.

Le sel de calcium $(\text{C}^6\text{H}^9\text{O}^2)^2\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$ est soluble dans l'eau ; la solution donne : avec le nitrate d'argent un précipité blanc, soluble à chaud, et cristallisant par le refroidissement, dont la formule est $\text{C}^6\text{H}^9\text{O}^2\text{Ag}$; avec le nitrate de plomb, un précipité blanc, soluble dans l'éther, et dans un excès de nitrate de plomb, fusible sous l'eau chaude ; avec l'acétate de cuivre, un précipité bleu céleste ; avec l'acétate de zinc, un précipité blanc ; avec le chlorure ferrique, un précipité rougeâtre.

Par réduction au moyen de l'acide iodhydrique, ou du zinc et de l'acide bromhydrique, l'acide méthyléthylacrylique se convertit en acide caproïque (méthylpropylacétique).

Il fixe directement le brome en donnant de grands prismes clinorhombiques incolores, fusibles à $97^\circ, 6$, ayant pour formule $(\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^2\text{Br}^2)$; chauffé pendant 30 heures à 100° avec 12 fois son poids d'eau, ce dérivé bromé fournit : de l'acide carbonique, de l'acide bromhydrique, de la méthylpropylacétone, de l'amylène bromé $\text{C}^5\text{H}^9\text{Br}$, de l'acide méthyléthylacrylique et de l'acide dioxycaproïque, fusible à $150^\circ, 3-151^\circ, 8$. AD. F.

Sur les aldéhydammoniurns (note préliminaire) ;
par M. G. MEYER (1).

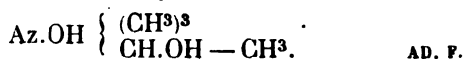
Lorsqu'on fait réagir l'iodure de méthyle (3 mol.) sur l'aldéhyde-ammoniaque (1 mol.) en présence de l'éthylate de sodium (2 mol.), on obtient un liquide où le chlorure mercurique fait naître un précipité qui constitue l'iodomercurate d'une base nouvelle. Cet iodomercurate a été converti en sulfate, puis en carbonate et enfin

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 207.

en chloroplatinate : un dosage de platine dans le dernier sel paraît conduire à la formule $C^{10}H^{28}Az^2O^2PtCl^6$.

Il se produit dans la même réaction un précipité cristallin, d'où l'on peut extraire par l'alcool faible des aiguilles dont la composition serait, d'après un dosage d'iode, $C^5H^{14}AzOI$.

L'auteur pense avoir obtenu une base nouvelle, à laquelle il donne le nom d'isocholine et à laquelle il attribue la constitution



Sur la biuret-dicyanamide; par M. F. RASINSKI (1).

Lorsqu'on chauffe un mélange intime d'acétylurée (1 p.) et de carbonate de guanidine (2,5 p.), il se dégage de l'ammoniaque et la masse entre en fusion. On maintient la température à 140-150° jusqu'à ce que le dégagement d'ammoniaque cesse, puis on laisse refroidir, on reprend par l'eau bouillante et on filtre. Le liquide laisse déposer par concentration au bain-marie un précipité blanc amorphe, soluble dans les acides et dans les alcalis, doué de propriétés basiques très faibles, et présentant de grandes analogies avec l'annéline. Cette base forme un chlorhydrate, un sulfate, un nitrate cristallisés. Sa formule est $C^4H^9Az^7O^2$; l'auteur lui donne le nom de biuret-dicyanamide et lui attribue la constitution :

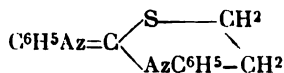


AD. F.

Sur l'oxydation des bases obtenues par l'action des composés halogénés sur les sulfo-urées; par M. R. ANDREASCH (2)

L'auteur avait obtenu (t. xxxvii, p. 247), en oxydant la sulphydantoïne par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, du carbamidosulfonacétate de potassium. Il a constaté que ce sel est dédoublé par l'eau de baryte à l'ébullition en urée et acide sulfonacétique $CO^2H-CH^2.SO^3H$.

Oxydation de la diphenylhydrosulphydantoïne. — Lorsqu'on traite par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique, à une douce chaleur, la diphenylhydrosulphydantoïne



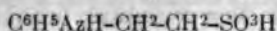
(1) *Journal für praktische Chemie*, t. 27, p. 157.

(2) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 131.

il se dépose de l'anhydride diphényltauro-carbamique $C^{10}H^{14}Az^2SO^3$ et il reste en solution de l'acide phénylamido-iséthionique $C^8H^{11}AzSO^3$.

L'anhydride diphényltaurocarbamique se présente en lamelles ou en aiguilles brillantes, fusibles avec décomposition à $186-187^\circ$, insolubles dans l'eau, l'éther, le chloroforme, assez solubles dans l'alcool chaud, très solubles dans l'acide acétique. Traité par l'eau de baryte à l'ébullition, ce corps donne de l'aniline, du carbonate et du phénylamidoiséthionate de baryum.

L'acide phénylamido-iséthionique, ou phényltaurine



cristallise en houppes soyeuses, fusibles vers 260° , insolubles dans l'alcool et dans l'éther, très solubles dans l'eau. Le sel de baryum cristallise avec 3 molécules d'eau en lamelles blanches solubles à chaud dans l'eau et dans l'alcool.

Amidosulfocarbamate d'éthylène $\left(\begin{smallmatrix} AzH \\ AzH^2 \end{smallmatrix} \right) \begin{smallmatrix} \searrow \\ \nearrow \end{smallmatrix} C-S \right)^2 C^2H^4$. — On obtient ce corps à l'état de bromhydrate $C^4H^{10}Az^2S^2HBr$ en chauffant pendant quelques instants au réfrigérant ascendant un mélange de bromure d'éthylène, de sulfo-urée et d'alcool. Le bromhydrate cristallise en grands prismes blancs solubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'alcool, qui se décomposent avant de fondre. Le chlorhydrate de la base est en fines aiguilles plus solubles que le bromhydrate : quand on l'oxyde par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique, on obtient de l'urée et de l'éthylène-disulfonate de potassium $C^2H^4(SO^3K)^2$ AD. F.

Distillation sèche des acides tartrique et citrique en présence d'un excès de chaux : par M. J. FREIDL (1).

La distillation sèche d'un mélange à parties égales de sel de seignette et de chaux vive a fourni de l'acétone et de la benzine ; pendant l'opération, il s'est dégagé une grande quantité d'hydrogène presque entièrement pur.

La distillation de l'acide citrique avec le double de son poids de chaux vive a donné de l'acétone, sans trace d'alcool isopropylique : les autres produits de la réaction n'ont pas été examinés.

AD. F.

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 449.

Sur un nouvel acide, isomérique avec l'acide itaconique,
par MM. R. FITTIG et P. RÖDER (1).

Les auteurs ont fait agir une molécule de bromure d'éthylène sur une molécule de sodomalonate d'éthyle, dans l'espoir d'obtenir un éthylmalonate d'éthyle bromé de la formule



et d'avoir, en le saponifiant l'acide carbonique correspondant à la butyrolactone, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}^*\text{H}$

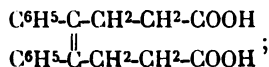


On obtient un acide bien cristallisé, fusible à 139°, de la formule $\text{C}^8\text{H}^6\text{O}^4$, qui est isomérique avec l'acide que les auteurs espéraient obtenir. Il se combine facilement à l'acide bromhydrique en donnant un acide *brométhylmalonique*, fusible à 116°, et se décompose, lorsqu'on le chauffe un peu au-dessus de son point de fusion, en acide carbonique, en un acide très volatil (l'acide isocrotonique ?) et en un corps neutre donnant avec l'eau de baryte un sel de baryum très soluble, probablement la butyrolactone.

A. FB.

Note sur la transformation d'acides non saturés en lactones isomériques par M. FITTIG (2).

Cette transformation se fait très facilement en chauffant pendant très peu de temps l'acide avec de l'acide sulfurique étendu (volumes égaux d'acide sulfurique concentré et d'eau). C'est ainsi que l'acide isophénylcrotonique a été transformé en phénylbutyrolactone, l'acide hydrosorbique en caprolactone, l'acide téracronique en acide térébique. Chauffées plus longtemps, les lactones se transforment en produits de condensation. Ainsi la phénylbutyrolactone donne un acide bibasique très bien cristallisé, de la formule $\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{O}^4$, ayant probablement la constitution



l'isocaprolactone donne de même un acide très soluble dans l'eau.

A. FB.

Note sur l'action de l'eau sur les lactones, par M. R. FITTIG (3).

Les lactones, chauffées pendant plusieurs heures en solution

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 372.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 372.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 373.

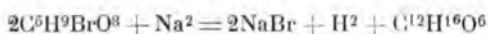
très étendue, fournissent un liquide à réaction acide ; une partie de la lactone se transforme en un oxy-acide correspondant ; mais ces acides se transformant par l'ébullition avec l'eau en lactone, la réaction s'arrête au bout d'un certain temps, et ne continue que si on neutralise le liquide. Jusqu'au moment où l'équilibre s'établit, il semble qu'il se produit d'autant plus d'acide que la lactone contient moins d'atomes de carbone et que ces atomes de carbone sont plus simplement liés les uns aux autres. Ainsi la butyrolactone donne plus d'acide, toutes choses égales d'ailleurs, que l'isocapro lactone. La présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique semble arrêter la transformation.

A. FB.

Transformation de l'acétylacétate d'éthyle en succino-succinate d'éthyle et en hydroquinone ; par M. C. DUISBERG (1).

L'auteur a comparé attentivement son *oxytétrolate d'éthyle* (voy. t. 38, p. 392) avec le *succinosuccinate d'éthyle* de Herrmann (voy. t. 38, p. 296) et constate que c'est identiquement le même corps, et que sa formule est bien $C^{12}H^{16}O^6$. Il a reconnu en outre que l'acide oxytétrolique $C^4H^4O^3$ n'est autre que l'acide quinonhydrodicarbonique $C^8H^6O^4$, la première de ces deux formules ayant été établie au moyen d'un produit dont la purification n'était pas parfaite.

La formation du succinosuccinate d'éthyle, au moyen du sodium et du monobromacétylacétate d'éthyle, s'explique dès lors par l'équation



L'auteur termine ce mémoire par des considérations théoriques, tendant à prouver que le corps dont il s'agit peut être rattaché *à priori* à la série benzénique, fait déjà démontré par Herrmann (t. 38, p. 300), qui l'a transformé en hydroquinone.

AD. F.

Sur les isonitrosoacétones ; par M. C. SCHRAMM (2).

L'isonitrosométhylacétone $CH^3-CO-CAzOH-CH^3$ se décompose sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, en donnant comme produits principaux de l'hydroxylamine et de l'acide acétique. Il se forme en même temps une petite quantité

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 133.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 177.

d'acide *éthylméthylacétoximique* $\text{CH}^3\text{-C(AzOH)-C(AzOH)-CH}^3$: on isole ce corps en épuisant par l'éther le produit brut de la réaction ; il se présente en petits cristaux incolores, très peu solubles dans l'eau, qui se subliment vers 215° . AD. F.

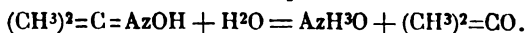
Action du bromure de triméthylène sur le sodium-acétylacétate d'éthyle (note préliminaire) par M. W.-H. PERKIN (1).

On chauffe au bain-marie un mélange de sodium, d'acétylacétate d'éthyle et de bromure de triméthylène ; la réaction terminée, on reprend par l'éther, on lave la solution étherée, on la dessèche et on la distille : on recueille finalement à $223\text{--}225^\circ$ un liquide, qui, d'après l'analyse et la densité de vapeur, a pour composition $\text{CH}_2\left<\begin{smallmatrix}\text{CH}^2 \\ \text{CH}^2\end{smallmatrix}\right>\text{C}\left<\begin{smallmatrix}\text{CO-CH}^3 \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5\end{smallmatrix}\right>$. Saponifié par l'éthylate de sodium, cet éther fournit l'acide correspondant, sous la forme de cristaux peu solubles dans l'eau froide ; l'acide forme un sel d'argent, qui régénère l'éther par l'action de l'iodure d'éthyle.

AD. F.

Sur les acétoximes ; par M. A. JANNY (2).

Lorsqu'on chauffe pendant quelques minutes au réfrigérant ascendant une solution d'acétoxime dans l'acide chlorhydrique concentré, ce corps se dédouble en hydroxylamine et en acétone, par une réaction inverse de celle qui lui avait donné naissance.



L'acétoxime réagit vivement sur le chlorure d'acétyle et sur l'anhydride acétique, en fournissant un produit instable, qui se décompose par la distillation dans le vide.

Le chlorure de benzoyle transforme l'acétoxime en *benzoylacétoxime* $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{AzO}^2$. On chauffe le mélange des deux corps pendant quelques instants, puis on reprend le produit par l'eau, qui sépare un liquide huileux, lourd ; ce dernier est dissous dans la soude faible, et la solution alcaline épuisée par l'éther : l'évaporation de ce liquide fournit la benzoylacétoxime en lamelles incolores, fusibles à $41\text{--}42^\circ$, très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau. Ce corps est décomposé par les alcalis à chaud en acétoxime et acide benzoïque.

L'acide chlorhydrique gazeux se combine avec l'acétoxime soit

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 208.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 170.

sec, soit en dissolution dans l'éther absolu, pour former un *chlorhydrate* $C^3H^7AzO.HCl$ fusible à $98-101^\circ$; ce corps est insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool et dans l'eau; ses solutions aqueuses se décomposent spontanément, lentement à froid, rapidement à chaud. On n'a pas obtenu de chloroplatinate d'acétoxime.

L'éthylate de sodium et le sodium métallique réagissent vivement sur une solution étherée d'acétoxime en donnant une combinaison cristallisée en houppes, renfermant 19,5 0/0 de sodium: ce résultat analytique semble conduire à la formule $C^2H^6AzONa + C^2H^6O$; pourtant le nouveau corps ne régénère pas d'acétoxime par l'action des acides.

L'hydrogène naissant n'a pas fourni de produit de réduction de l'acétoxime; les essais d'oxydation ont également échoué.

Sous l'action simultanée du chlorure de benzyle et de l'éthylate de sodium, l'acétoxime se transforme en *benzylacétoxime* $(CH^3)^2 = C = AzOC^7H^7$. La réaction s'accomplit à la température du bain-marie; lorsqu'elle est terminée, on ajoute de l'eau et on épuise par l'éther; le résidu de l'évaporation de l'éther est distillé dans un courant de vapeur d'eau, et le liquide distillé épuisé de nouveau par l'éther. On obtient ainsi une huile presque incolore, bouillant à 190° avec faible décomposition, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau. L'acide chlorhydrique gazeux forme avec la benzylacétoxime une combinaison instable et qui n'a pu être purifiée.

L'ébullition avec de l'acide chlorhydrique concentré dédouble la benzylacétoxime en acétone et *chlorhydrate de benzylhydroxylamine* $H^3AzOC^7H^7.HCl$. Ce corps cristallise en houppes soyeuses insolubles dans l'éther, très solubles dans l'alcool et dans l'eau, sublimables sans décomposition à $200-250^\circ$.

Par réduction au moyen de l'acide iodhydrique, le benzylhydroxylamine donne de l'iodure de benzyle et de l'ammoniaque.

AD. F.

Sur la synthèse de l'acide cinnamique d'après Th. Swarts
par M. E. ERLÉNMEYER (1).

L'auteur a essayé vainement d'obtenir de l'acide cinnamique d'après les données de Swarts, en partant du bromostyrol ou du chlorostyrol (*Ann. der chem. u. Pharm.*, t. 137, p. 230); il n'a

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 152.

pu obtenir que de l'acide phénylpropionique et de l'acide phénylpropionique.

L'action directe du sodium sur l'acide phénylpropionique ne peut y fixer deux molécules d'hydrogène; une partie de l'acide est transformée en acide phénylpropionique, l'autre reste inaltérée.

AD. F.

Sur les acides acétoxamiques; par M. C. SCHRAMM (1).

L'acide *méthylpropylacétoxamique* $\text{CH}^3\text{-C}(\text{AzOH})\text{-C}(\text{AzOH})\text{-C}^2\text{H}_5$ se produit instantanément par le mélange de solutions aqueuses d'isonitrosoéthylacétone et de chlorhydrate d'hydroxylamine : ce corps se présente en aiguilles blanches, insolubles dans l'eau froide, fusibles à 170° .

L'acide *méthylbenzylacétoxamique* s'obtient en mélangeant des solutions alcooliques de chlorhydrate d'hydroxylamine, et d'isonitrosobenzylacétone : il constitue de petites aiguilles blanches fusibles à $180\text{-}181^\circ$.

Les acides acétoxamiques se subliment au-dessous de leur point de fusion, presque sans décomposition. Ceux dont le poids moléculaire est élevé sont insolubles dans l'ammoniaque et ne se dissolvent dans la potasse que lorsque cette dernière est très concentrée.

Il faut remarquer que tandis que l'acide diméthylacétoxamique et l'isonitrosoacétone forment des sels d'argent, les homologues de ces deux corps ne jouissent pas de cette propriété.

Enfin, tandis que les isonitrosoacétones se dissolvent en un jaune intense dans les alcalis, les acides acétoxamiques fournissent dans les mêmes conditions des solutions incolores.

AD. F.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 180.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 8 JUIN 1883.

Présidence de M. Lauth.

La Société reçoit :

1° Une thèse pour le doctorat ès sciences, de M. Bourgeois, sur la reproduction par voie ignée d'un certain nombre d'espèces minérales appartenant aux familles des silicates, des titanates et des carbonates ;

2° Recherches sur les ptomaines, par MM. Guareschi et H. Mosso. (*Extrait des Archives italiennes de biologie.*)

Sont nommés membres résidents : MM. Ernest LEJARS et J. DE SPRENG.

Est nommé membre non résident : M. GUILBERT.

Est proposé pour devenir membre résident : M. le docteur MARCUS, 21, boulevard Saint-Germain, présenté par MM. ŒCHSNER et SANSON.

M. LINDET a analysé les fruits d'ananas de différentes provenances ; il y a rencontré de la mannite (environ 1 0/0 du poids du fruit).

M. LE CHATELIER a observé que le plâtre cuit retient une certaine quantité d'eau ; sa composition paraît alors répondre à la formule $\text{CaO}, \text{SO}_3 + 1/2 \text{H}_2\text{O}$. La mesure des tensions de dissociation des hydrates que forme le gypse a montré qu'à 155°, ce sel perd exactement 1 1/2 0/0 d'eau, et à 193°, 2 0/0 d'eau.

M. MAQUENNE a étudié la décomposition par l'effluve des alcools méthylique et éthylique, de l'acide acétique cristallisable, de l'acétone, des formiates de méthyle et d'éthyle. L'effluve détruit la

molécule de ces corps, comme le fait la chaleur, tantôt au rouge sombre tantôt au rouge vif. Toutefois, on observe, lorsqu'on analyse les produits gazeux, certaines différences dignes de remarque.

M. GUNTZ a étudié, au point de vue thermique, la dissolution dans l'eau de l'acide fluorhydrique, ainsi que la chaleur de dilatation des solutions de cet acide. Ses mesures confirment l'existence de l'hydrate $\text{HF} + 2\text{H}_2\text{O}$, découvert par Bineau.

M. DE FORCRAND a observé que le glycolide se transforme en glycolate neutre de soude en présence d'une dissolution de soude étendue employée en quantité équivalente. Connaissant la chaleur dégagée dans cette réaction, on peut en conclure la chaleur d'hydratation du glycolide. L'auteur a trouvé ainsi $+1^{\text{cal}}$, 12, à partir de l'eau liquide, et -0^{cal} , 31, à partir de l'eau solide.

M. JANNETAZ a répété un certain nombre d'expériences de M. Spring sur la combinaison des éléments, au moyen de la pression ; il a obtenu des résultats négatifs.

M. KLEIN a remarqué que l'acide mucique forme des émétiques.

M. LEBEL expose la suite de ses recherches sur les plantes parasitaires qui poussent sur les excréments du puceron lanigère du frêne. Ces cellules ont l'aspect extérieur des saccharomyces, mais l'ensemencement fait dans du moût de vin stérilisé n'a point amené de fermentation, et l'on a observé un mycélium véritable portant à son extrémité des cellules ovales, le tout présentant l'aspect des végétations de dématium provenant des grains de raisin (Pasteur, *Études sur la bière*, planche IX G.) L'auteur a observé des végétations analogues (mycélium et cellules isolées) sur les fleurs de la vigne et les gommés des arbres fruitiers. Ces observations tendent à caractériser le dématium comme parasite particulier des exsudations végétales.

M. R. ENGEL signale quelques faits qu'il a observés dans le cours de ses recherches sur l'action des solutions de carbonate de magnésie dans l'eau chargée d'acide carbonique sur les sels de potassium. Il insiste notamment sur la décomposition réciproque avec formation du sel double de formule $(\text{CO}_3)_2\text{HK}$, et dégagement d'acide carbonique des solutions de bicarbonate de magnésie et de bicarbonate de potasse.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Note sur la cristallisation des corps à de hautes pressions,
présentée par M. Ed. JANNETTAZ, en son nom, et au nom
de MM. NEEL et CLERMONT.

Dans une des dernières séances de la Société, M. Friedel a contesté les résultats publiés par M. Spring sur la cristallisation des corps par pression (1).

M. Spring, dans un mémoire inséré aux *Annales de chimie et de physique*, affirme qu'en faisant agir une pression considérable qui peut s'élever à 5,000 atmosphères, sur diverses matières amorphes pulvérulentes, il a forcé plusieurs de ces matières à s'agréger en masses cristallines. Son appareil consiste en principe en un levier mobile autour d'un axe horizontal. Au levier est soudé à une petite distance de son axe de rotation une sorte de piston qui pénètre dans un cylindre à parois suffisamment résistantes, pendant que sur ce même levier, on écarte ou on approche du piston un poids considérable. Ce poids permet au piston d'exercer sur les matières introduites dans le cylindre une pression qui n'a d'autre limite que la résistance de l'appareil; sa position sur le levier mesure en même temps la pression obtenue. On peut voir aux *Annales de chimie et de physique* la description et la représentation détaillées de ce bon instrument dont nous ne pouvons indiquer ici que le principe.

Les résultats annoncés par M. Spring étaient d'une telle importance qu'on a voulu les répéter.

A Paris, M. Zeiller, ingénieur des mines, a prié la Compagnie du chemin de fer de Paris-Lyon-Méditerranée de vouloir bien transformer en machine à compression sa belle et puissante machine destinée à mesurer la résistance des chaînes, barres de fer, etc., à la traction.

En principe, cette machine se compose d'une presse hydraulique, qui est actionnée par la vapeur, et dont le piston est relié par une série de pièces articulées à une extrémité de la pièce soumise à l'essai, l'autre extrémité de celle-ci étant rattachée à une balance où un poids mû sur un levier au moyen d'une

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5^e série, février 1881; t. 22, p. 170. Recherches sur la propriété que possèdent les corps de se souder sous l'action de la pression; par M. Walthère Spring.

énorme vis micrométrique donne la pression à un cent-millième près exactement.

Les ingénieurs de la Compagnie ont transformé cette machine par une disposition aussi simple qu'habile au moyen de deux plateaux qui vont à la rencontre l'un de l'autre tout en étant guidés de façon à conserver un mouvement rigoureusement parallèle.

Entre ces plateaux, on interpose l'appareil où se produit la pression. C'est d'abord un tube d'acier qui a été divisé suivant sa longueur en deux moitiés rigoureusement applicables l'une sur l'autre. Ces deux demi-cylindres entrent dans un autre tube entier dont les parois ont plus de 15 centimètres d'épaisseur. Dans la cavité du tube intérieur, après en avoir fermé l'extrémité inférieure au moyen d'un bouchon d'acier, on verse des poudres ; on introduit en partie le piston dans ce qui reste vide, et le tout est placé entre les plateaux qui doivent transmettre la pression. Je n'ai pas besoin de dire toutes les précautions prises pour que le piston reste bien parallèle à lui-même ainsi que tout l'ensemble de l'appareil.

Par ce moyen, on peut exercer sur le piston une pression de 10,000 kilogrammes par centimètre carré.

M. Friedel a dit à la Société les résultats qu'il avait obtenus.

M. Lebasteur, ingénieur en chef des essais à la Compagnie P.-L.-M., a bien voulu me permettre d'utiliser cette machine pour diverses recherches que je poursuis depuis de longues années sur les relations de la propagation de la chaleur dans les corps et de leur structure naturelle ou artificielle.

Cette recherche se liait à d'autres commencées dans les ateliers du chemin de fer par M. Neel, directeur du service des essais, avec l'aide de M. Clermont, ingénieur des arts et manufactures, attaché au même service.

Des résultats que nous avons réalisés, nous pouvons détacher déjà les suivants qui intéressent plus particulièrement la chimie.

1° INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA CRISTALLISATION DES CORPS AMORPHES.

Métaux libres. — Antimoine, bismuth, porphyrisés ; zinc, fer en limaille fine, étain et cuivre en poudres impalpables (celles qui sont employées comme couleurs en peinture), plomb très finement pulvérisé.

Alliage. — Alliage de Darcet fusible à 95° (8 de bismuth, 5 de plomb, 3 d'étain); laiton également en poudre fine.

Sulfures. — Sulfure de plomb et de zinc, en précipités chimiques.

Chlorures. — Chlorures de sodium, de plomb, de mercure (protochlorure ou calomel).

Iodure mercurique d'un beau rouge.

Oxydes terreux. — Magnésie, alumine, à l'état de précipités chimiques.

Silice pulvérisée.

Craie.

Sulfate de cuivre.

Toutes ces poudres comprimées jusqu'à 6,000 et même 8,000 atmosphères se sont comme agglutinées en masses solides.

Pour celles qui auraient pu acquérir quelque transparence, nous croyons pouvoir affirmer qu'elles n'ont pas cristallisé.

La craie, la silice, l'alumine, la magnésie sont restées terreuses; l'alumine a perdu de l'eau, mais seulement cette eau qui s'y trouve interposée mécaniquement, non pas celle de combinaison. Le sulfure de zinc est resté complètement amorphe; le sel gemme est devenu, il est vrai, assez translucide; le chlorure de plomb est çà et là cristallin; mais la poudre employée l'était déjà elle-même. Quant au sulfate de cuivre, nous avons mis en poudre des cristaux; nous avons obtenu naturellement un agrégat cristallin. Le bi-iodure de mercure a pu sous l'influence de la pression, s'échapper en partie du moule malgré sa bonne fermeture; mais une petite quantité seulement a réussi à traverser l'intervalle des deux demi-cylindres et a jeté dans l'atmosphère quelques vapeurs irisées; la masse comprimée ne diffère en rien de la poudre employée pour l'obtenir; en quelques points, cependant, on y remarque deux ou trois taches d'iodure mercurieux; il y a eu probablement une décomposition partielle et perte d'un peu d'iode.

Quant aux métaux, les masses qu'ils constituent après la compression ne sont évidemment aussi que les poussières primitives assez fortement agrégées pour se travailler assez facilement à la lime, moins bien à la scie; elles ont une certaine malléabilité. C'est ce qu'on remarque surtout dans l'étain, le laiton, et plus particulièrement encore dans l'alliage de Darcet.

Nos expériences nous portent donc à penser, comme M. Friedel,

que la pression seule ne suffit pas pour faire cristalliser les corps. Elle leur donne néanmoins une structure qui joue la structure cristalline.

Mais ce n'est plus de la cristallisation; c'est de la schistosité. Nous n'insistons pas sur ce point qui fera l'objet d'un mémoire spécial; nous rappellerons seulement ici que des argiles massives peuvent être rendues schisteuses par pression, comme l'ont établi les expériences successives de Sorby, de Tyndall et de M. Daubrée, que le plan de schistosité ou de division mécanique facile est toujours perpendiculaire à la pression, que l'un de nous a signalé la facilité avec laquelle la chaleur se propage suivant une des directions du plan de schistosité, c'est-à-dire perpendiculaires à la pression, tandis que cette propagation de la chaleur est en général plus difficile dans le sens où s'est exercée la pression.

Les masses de cuivre, de zinc, de laiton, de fer, d'antimoine, de bismuth obtenues par compression présentent toutes ce fait curieux que si on chauffe un point de leur masse à une température déterminée, la distance à laquelle cette température produit un effet constant, celui par exemple de la fusion d'une graisse, est beaucoup plus petite dans la direction où l'on a fait agir la pression que dans les directions perpendiculaires.

En résumé, les corps comprimés à l'état de poudre ne cristallisent pas; un grand nombre d'entre eux, métaux, argiles, graphite, stéatite (poudre de gant), etc., prennent la structure schisteuse et acquièrent les propriétés thermiques caractéristiques de cette structure.

Étude thermique de la dissolution de l'acide fluorhydrique dans l'eau; par M. GUNTZ.

J'ai déterminé successivement la chaleur de dissolution dans l'eau de l'acide fluorhydrique à l'état gazeux et à l'état liquide et la chaleur de cet acide à divers états de concentration.

1° Chaleur de dissolution de l'acide fluorhydrique gazeux. — Pour préparer l'acide fluorhydrique sec et gazeux, j'ai décomposé le fluorhydrate de fluorure de potassium par la chaleur dans une cornue de platine, en ayant soin de perdre les premières parties du gaz qui peuvent retenir de l'eau. L'acide fluorhydrique étant un liquide bouillant, d'après Gore à 19°, (*Bulletin de la Société chimique*, tome XII, page 229), j'ai dû m'assurer que le gaz que

j'obtenais n'entraîne pas des gouttelettes liquides. Pour cela, j'ai opéré dans quelques expériences soit à la température de 25°, température à laquelle l'acide est certainement gazeux, soit en mélangeant le gaz à de l'hydrogène absolument sec. Les résultats ont été les mêmes.

Le gaz sec était conduit au moyen d'un tube de plomb aussi court que possible dans l'eau du calorimètre. On appréciait la quantité d'acide dissous en titrant alcalimétriquement un poids déterminé du liquide. On avait soin de ne pas dépasser une concentration correspondant à 1/4 d'équivalent par litre (5 grammes d'acide fluorhydrique) pour n'avoir pas à tenir compte du changement de la chaleur spécifique de l'eau contenue dans le calorimètre.

La moyenne de mes expériences donne pour la chaleur de dissolution de 1 équivalent = 20 grammes d'acide fluorhydrique gazeux dans une grande quantité d'eau le nombre $+ 11^{\text{cal}},8$ (moyenne de plusieurs expériences concordantes).

2° Chaleur de dissolution de l'acide fluorhydrique liquide. — J'ai préparé l'acide fluorhydrique liquide anhydre en condensant l'acide gazeux obtenu par la méthode précédente. Cet acide était versé avec précaution dans l'eau du calorimètre en agitant constamment. On appréciait comme précédemment par un titrage alcalimétrique le poids d'acide anhydre employé.

3° Chaleur de volatilisation de l'acide fluorhydrique. — Des données précédentes, on peut déduire la chaleur de volatilisation de l'acide fluorhydrique qui est la différence entre les deux nombres $+ 11^{\text{cal}},8 - 4^{\text{cal}},56 = + 7^{\text{cal}},24$, ce qui représente la chaleur de volatilisation d'un équivalent = 20^{gr} d'acide fluorhydrique liquide en négligeant la faible correction qui résulte de ce que l'acide liquide n'est pas pris rigoureusement à la température d'ébullition.

4° Chaleur de dilution de l'acide fluorhydrique à divers états de concentration. — On a versé dans une grande quantité d'eau, 300 à 400 H²O², un poids d'une solution d'acide fluorhydrique contenant quelques grammes d'acide anhydre. La composition de ces liquides était connue approximativement d'avance, et on s'en assurait exactement par un titrage alcalimétrique d'un poids connu de la dissolution finale. Voici les nombres de mes expériences faites vers 17° :

Liquour initiale	Liquour finale	Chaleur dégagée
HFl anhydre	HFl + 400 H ² O ²	+ 4cal,560
HFl + 0,50 H ² O ²	<i>id</i>	+ 2cal,050
HFl + 1,67 H ² O ²	<i>id</i>	+ 0cal,720
HFl + 2,25 H ² O ²	<i>id</i>	+ 0cal,450
HFl + 6,51	<i>id</i>	+ 0cal,100
HFl + 12,03	<i>id</i>	négligeable

Ces résultats peuvent se représenter, Q étant la chaleur de dilution de HFl + n H²O² pour l'amener à HFl + 200 H²O², par les formules suivantes :

de $n = 0$ à $n = 0,5$ par la formule $Q = 4,56 - 5,02 n$ (1)

de $n = 0,5$ à $n = 2,0$ $Q = \frac{1,3}{0,13 + n}$ (2)

de $n = 2,0$ à $n = 10$ $Q = \frac{1,3}{0,13 + n} - 0,100$

Interprétons ces formules ; considérons la courbe (2), c'est une hyperbole équilatère asymptote à l'axe des abscisses et à une parallèle à l'axe des ordonnées d'abscisse $n = -0,13$, de $n = 0,5$ à $n = 2,0$, les quantités de chaleur dégagées par la dilution de HFl + n H²O² sont donc représentées par les ordonnées de cette courbe. A partir de $n = 0,5$ à $n = 0$, les valeurs de Q croissent moins rapidement que les ordonnées correspondantes de la courbe et plus rapidement que celles de la tangente, au point $Q = 2,05$, $n = 0,5$, et dont l'équation est :

$$Q - 2,05 = -\frac{2,05}{0,5 + 0,13} (n - 0,5) = -4(n - 0,5)$$

La droite $Q = 4,56 - 5,02 n$ qui représente les résultats de l'expérience est comprise presque entièrement entre la tangente et la courbe.

A partir de $n = 2$, il faut prendre la formule (3) qui représente l'hyperbole équilatère (2), dont toutes les ordonnées, à partir de $n = 2$, ont été diminuées de 0,100. — A partir de HFl + 2 H²O², il y aurait une variation brusque quoique faible dans la chaleur de dilution, et, par conséquent, un point saillant dans la courbe représentant le phénomène.

Ce point saillant, d'après le raisonnement de M. Berthelot (*Mécanique chimique*, tome I, p. 519), indique la présence d'un hydrate défini, dont la composition serait HFl + 2 H²O². Ce fait confirme les conclusions de Bineau admettant un hydrate défini

$\text{HF} + 2\text{H}^2\text{O}^2$, conclusions tirées de la composition des liquides obtenus par distillation à température constante.

Pour faire ces expériences, les thermomètres calorimétriques sont placés dans un étui de platine sans soudures dans lequel on a placé suffisamment de mercure pour que le réservoir du thermomètre y plonge en entier. On a vérifié par des expériences directes, que pour des variations thermométriques atteignant deux degrés, le thermomètre se mettait en équilibre avec la température du bain en moins de une minute.

Il résulte des nombres qui précèdent que la chaleur de dissolution de l'acide fluorhydrique dans l'eau $+ 11^{\text{cal}},8$ est notablement plus faible que les chaleurs de dissolution des autres hydracides (17,43, 19,57, 20,00).

En outre, les dilutions de cet acide à partir de $2\text{H}^2\text{O}^2$ environ ne dégagent presque plus de chaleur; il en est tout autrement des acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique.

Transformation du glycolide en acide glycolique;

par M. de FORCRAND.

Par déshydratation de l'acide glycolique, on obtient le glycolide $\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^4$ qui peut à son tour fixer les éléments de l'eau pour régénérer l'acide. Je me suis proposé de déterminer le signe et la valeur de la quantité de chaleur produite dans cette transformation.

Divers modes de préparation du glycolide ont été indiqués par Dessaignes (1), Heintz (2) et Kekulé (3). Ils consistent, soit à décomposer par la chaleur l'acide tartrique qui se scinde en acide carbonique, eau et glycolide; soit à distiller l'acide glycolique, qui se sépare en eau et glycolide, soit, enfin, à chauffer le monochloracétate de soude hydraté, qui fournit de l'eau, du chlorure de sodium et du glycolide. Ces procédés ont ce caractère commun de nécessiter l'élimination simultanée de l'eau et du glycolide; or, ce dernier corps s'hydrate assez rapidement à chaud, de manière qu'il s'établit un équilibre entre le glycolide formé et l'acide glycolique qu'il reproduit à chaque instant. Cet équilibre a pour effet, comme l'ont indiqué MM. Norton et Tcherniak (4), de diminuer notablement le rendement. En fait la

(1) C. R. t. 38 p. 44.

(2) *Ann. Chem. Phys.* 115, 458.

(3) *Ann. Chem. Pharm.* 105, 288.

(4) C. R. t. 86, p. 1332.

distillation sèche de l'acide glycolique (procédé de Heintz) ne fournit que 12 à 15 0/0 de glycolide.

En outre, les méthodes précédentes ne donnent pas un produit pur, parce qu'il se forme des composés intermédiaires entre le glycolide et l'acide glycolique ; sans doute l'anhydride glycolique $C^4H^3O^5$ et autres composés qu'on ne peut séparer du glycolide, à cause de leur insolubilité dans l'eau. La présence de ces impuretés est rendue manifeste par les analyses des produits obtenus. Ainsi le glycolide de Dessaignes ne contient que 40,4 0/0 de carbone, au lieu de 41,37, même après fusion. Les autres contiennent aussi constamment une quantité de carbone insuffisante.

Enfin, le point de fusion observé (voisin de 180°) est notablement inférieur au point de fusion du glycolide (220°), et intermédiaire entre ce dernier et celui de l'anhydride glycolique (130°).

Ces faits démontrent donc la nécessité d'employer une réaction où l'eau n'est pas éliminée en même temps que le glycolide.

J'ai utilisé dans ce but le procédé imaginé par MM. Norton et Tcherniak (1), la décomposition par la chaleur du monochloracétate de soude *anhydre*, qui se scinde en glycolide et chlorure de sodium. Avec 95 grammes d'acide chloracétique, on obtient 45^{gr} de glycolide pur, fondant à 220° . L'analyse a donné :

	I	II
Matière.	0 ^{gr} ,4422	0,4025
CO ²	0 ,6703	0,6052
HO.	0 ,1437	0,1300

soit en centièmes :

	I	II	C ⁴ H ² O ⁴
C.	41,31	41,01	41,37
H.	3,61	3,58	3,45

La dissolution du glycolide dans l'eau froide est très lente et incomplète, mais ce corps se transforme en quelques minutes en glycolate de soude au contact d'une dissolution de soude étendue. Lorsqu'on emploie le glycolide et la soude en proportions strictement équivalentes, la liqueur devient neutre.

C'est cette réaction que j'ai utilisée.

J'ai employé des dissolutions de soude contenant soit un équivalent, soit un demi-équivalent dans quatre litres.

(1) *Loco citato*.

J'ai obtenu à $+ 13^{\circ}$:

$$+ 11^{\text{cal}},93 + 12^{\text{cal}},00 + 12^{\text{cal}},12 + 11^{\text{cal}},94 + 11^{\text{cal}},84 \\ \text{moyenne} + 11^{\text{cal}},96$$

Chaque fois on a vérifié la neutralité de la liqueur, pour s'assurer qu'il ne s'était pas formé d'acide diglycolique.

De plus, après les trois premières expériences, on a ajouté au liquide obtenu une quantité d'acide sulfurique ($1^{\text{eq}} = 2^{\text{l}}$) équivalente au poids de soude employé. S'il ne s'est formé que de l'acide glycolique normal et pas d'acide diglycolique, on doit avoir la différence entre la chaleur de neutralisation de la soude par l'acide sulfurique ($+ 15^{\text{cal}},9^{\text{m}}$) et la chaleur de neutralisation de la soude par l'acide glycolique ($+ 13^{\text{cal}},60$), à la même température. Or, on a trouvé :

$$+ 2^{\text{cal}},68 + 2^{\text{cal}},68 + 2^{\text{cal}},63$$

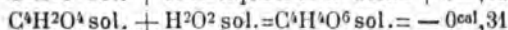
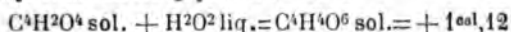
Enfin, et comme nouveau contrôle, on a chauffé le liquide des deux dernières expériences, en vase clos, à 100° , pendant plusieurs heures; on a ensuite, après refroidissement, ajouté de la même manière de l'acide sulfurique.

On a trouvé des nombres identiques aux précédents,

$$+ 2^{\text{cal}},55 + 2^{\text{cal}},55$$

ce qui prouve que la réaction était immédiate et complète à froid, et qu'il ne s'était formé que de l'acide glycolique normal.

Connaissant la chaleur de neutralisation de l'acide glycolique par la soude ($+ 13^{\text{cal}},60$), la chaleur de dissolution de l'acide glycolique solide ($- 2^{\text{cal}},76$), et la chaleur de transformation du glycolide en glycolate de soude ($+ 11^{\text{cal}},96$), on peut calculer la chaleur d'hydratation du glycolide. On a



On voit que la réaction calculée à partir de l'eau liquide est exothermique, comme on pouvait le prévoir, la transformation s'effectuant d'elle-même au contact de l'eau froide; mais elle dégage peu de chaleur, comme le faisait supposer la lenteur de cette transformation.

Au contraire, à partir de l'eau solide, la réaction est endothermique.

Ces faits contrastent singulièrement avec les dégagements de chaleur considérables qui accompagnent l'hydratation de certains anhydrides, l'acide sulfurique, par exemple. Néanmoins, ils sont

conformes aux analogies. En effet, tout porte à croire que, de même que le glycolide et l'acide glycolique sont les homologues inférieurs du lactide et de l'acide lactique, ces corps sont les homologues supérieurs de l'acide carbonique anhydre C^2O^4 , et de l'acide carbonique hydraté $C^2H^2O^6$. Or, M. Berthelot a fait voir (1) que la transformation de l'acide carbonique anhydre dissous en acide carbonique hydraté, doit être endothermique, et absorber — 2^{cal},3. Ce rapprochement présenterait plus d'intérêt si l'on connaissait la chaleur de transformation du lactide en acide lactique. Je me propose de la déterminer en poursuivant cette étude.

Décomposition de quelques corps organiques par l'effluve;
par M. MAQUENNE.

J'ai montré récemment que l'acide formique gazeux se décompose dans un tube à effluves en oxyde de carbone, eau, acide carbonique et hydrogène, produits ordinaires de sa décomposition ignée. Les mêmes résultats ont été obtenus avec d'autres substances volatiles, en employant exactement le même dispositif. (*Bull. Soc. chim.*, t. 39, p. 306.)

Tous les corps étudiés, sauf la benzine qui résiste aux tensions électriques employées (15 millimètres d'étincelle avec condensateur), se décomposent rapidement dans un tube à effluves en oxyde de carbone, acide carbonique, hydrogène et carbures : les gaz sont les mêmes qu'on obtient par la chaleur au rouge sombre, et souvent leurs proportions relatives sont extrêmement voisines. L'analyse en a été faite par les méthodes ordinaires, et, pour distinguer le méthane de l'éthane mélangé d'hydrogène, on a eu recours plusieurs fois à l'atmolyse qui élimine la majeure partie de l'hydrogène libre.

Voici nos principaux résultats :

1° Alcool méthylique pur.

PRESSIION DES GAZ	3 à 4 mill.	10 mill.	20 mill.	50 mill.	100 mill.
Oxyde de carbone .	21,3	21,2	23,5	21,8	19,6
Acide carbonique .	0,0	0,5	0,0	0,9	0,0
Ethylene et acétylene. .	4,3	2,0	2,0	0,9	0,9
Méthane	51,0	50,2	48,7	43,2	36,7
Hydrogène	20,4	23,1	25,8	33,7	42,8

(1) *Essai de mécanique chimique*, t. 2, p. 625.

La composition des gaz varie avec la pression intérieure à cause des réactions secondaires qui s'effectuent entre les produits de la décomposition initiale; ces actions secondaires donnent naissance à des corps résineux, peu volatils, qui échappent par suite à l'analyse, et qu'on retrouve, à la fin de l'expérience, dissous dans l'excès d'alcool méthylique. Ces polymérisations se produisent avec dégagement d'hydrogène, comme on l'observe d'ordinaire dans les réactions pyrogénées.

La chaleur d'un tube de porcelaine rouge décompose l'alcool méthylique à peu près de la même manière, ainsi qu'on peut le voir par les analyses suivantes :

Composition des gaz obtenus par l'action de la chaleur sous vide.

	Rouge très sombre	Rouge vif
Oxyde de carbone	23,0	31,7
Acide carbonique	1,5	0,5
Ethylène et acétylène	9,4	3,8
Méthane	34,4	18,3
Hydrogène	31,7	54,7

Ces chiffres, sans être identiques aux précédents, s'en rapprochent assez pour que l'analogie soit évidente, surtout dans le cas du rouge sombre; il est dès lors probable que si on arrivait à décomposer l'alcool méthylique à une température de beaucoup inférieure au rouge, les produits seraient identiques à ceux que donne l'effluve.

2° Alcool ordinaire.

L'alcool ordinaire à (99°,5) se décompose rapidement dans le tube à effluves; les gaz recueillis ont une forte odeur d'aldéhyde et d'acétylène; on les a lavés à l'eau avant de procéder à l'analyse.

PRESSIION DES GAZ	2mm	50mm	100mm	2mm5	3mm5	8mm	40mm	45mm	80mm	110mm
Acide carbonique . . .	2,2	0,5	0,5							
Oxyde de carbone . .	11,0	15,4	11,7	25,5	21,7	21,5	18,1	17,8	16,9	14,8
Ethylène et acétylène . .	11,0	2,3	4,1							
Ethane	30,1	26,6	21,6	29,3	28,8	31,2	28,6	26,2	20,7	19,8
Hydrogène	42,6	55,2	62,1	45,2	46,5	47,3	53,3	56,0	62,4	65,4

Dans quelques-unes de ces analyses, on a traité le gaz immédiatement par le chlorure cuivreux, c'est ce qui explique pourquoi l'oxyde de carbone n'a pas toujours été séparé des carbures

absorbables par le brome. L'acétylène n'a jamais été en forte proportion.

L'éthylène, relativement abondant quand la pression est très faible, diminue très vite; à la tension de 100 millimètres de mercure, on n'en trouve presque plus. Il semble donc que l'alcool, sous l'influence de l'effluve, se sépare en éthylène et eau dans une décomposition initiale qui est immédiatement suivie de réactions secondaires : l'éthane a une origine semblable; il est à son tour décomposé peu à peu; l'hydrogène augmente alors d'une manière continue. Encore dans ce cas, il se forme des produits polymérisés, d'apparence résineuse, qui restent en dissolution dans l'alcool non décomposé.

On s'est assuré que le carbure restant après l'action des absorbants est bien de l'éthane en soumettant le gaz à une analyse ménagée. L'analyse eudiométrique a donné les résultats suivants, incompatibles avec l'hypothèse du méthane.

Avant diffusion		Après diffusion dans l'air	
Gaz employé . . .	4 ^{cc} ,7	Gaz employé . . .	4 ^{cc} ,6
CO ² produit . . .	3 ^{cc} ,9	Contraction . . .	6 ^{cc} ,8
		CO ² produit. . . .	4 ^{cc} ,4

Les produits que donne l'effluve sont encore les mêmes qu'on obtient en décomposant la vapeur d'alcool au rouge. Voici deux analyses de gaz obtenus au rouge dans le vide de la trompe.

	Rouge sombre	Rouge vif
Acide carbonique	0,5	0,5
Oxyde de carbone	22,1	26,4
Ethylène et acétylène	23,5	13,7
Ethane	13,8	13,6
Hydrogène	40,1	45,8

L'éthylène est plus abondant dans les gaz fournis par la chaleur, et l'éthane plus faible; cette différence tient à ce que l'éthylène et l'hydrogène ne se combinent que lentement l'un à l'autre sous l'influence de la chaleur; si on fait intervenir la mousse de platine la transformation est plus rapide, mais il y a dépôt de charbon et les résultats ne sont plus comparables.

3^o Acide acétique.

L'acide acétique cristallisable se décompose aisément par l'effluve; voici la composition des gaz obtenus.

PRESSION DES GAZ	2 millimètres	50 millimètres	100 millimètres
Acide carbonique	20,7	11,6	9,6
Oxyde de carbone	33,9	42,6	44,2
Ethylène et acétylène	2,4	1,3	0,3
Méthane	38,5	19,5	11,5
Hydrogène	4,5	21,9	31,4

On voit que ce corps donne naissance, dans une première réaction, à de l'acide carbonique et du formène; ces deux gaz agissent ensuite l'un sur l'autre, comme dans les expériences de MM. Thénard, et on voit apparaître en grande quantité l'oxyde de carbone et l'hydrogène; il se forme encore des polymères non volatils qui restent au fond du tube à effluves.

Ces résultats sont tellement semblables à ceux qu'on a signalés dans la décomposition ignée de l'acide acétique que l'on n'a pas jugé nécessaire de recommencer l'expérience avec un tube rouge.

4^e Acétone.

La facilité avec laquelle l'oxyde de carbone se produit dans toutes les décompositions précédentes nous a fait penser que l'acétone pourrait se dédoubler, par l'effluve, en oxyde de carbone et éthane; l'expérience a complètement vérifié cette prévision.

PRESSION DES GAZ	faible	faible	50 mill.	100 mill.
Acide carbonique	1,1	0,6	1,1	0,6
Oxyde de carbone	37,5	36,3	40,0	42,1
Ethylène	4,3	4,4	3,5	2,9
Ethane	32,4	33,7	29,7	30,0
Hydrogène	24,7	25,0	23,7	24,4

On n'a pas pu mesurer les faibles pressions à cause de la tension de vapeur énorme de l'acétone à la température de l'expérience, 15° environ. La composition des gaz varie peu, du reste, avec la pression, ce sont toujours l'oxyde de carbone et l'éthane qui dominent.

La chaleur décompose encore la vapeur d'acétone de la même manière, ainsi qu'on en peut juger par les analyses suivantes :

	Rouge sombre	Au-dessus du rouge
Acide carbonique	1,2	0,6
Oxyde de carbone	39,5	36,0
Ethylène	7,0	3,3
Ethane	22,4	21,8
Hydrogène	29,9	38,3

5° *Formiate de méthyle.*

On a essayé le formiate de méthyle à cause de son isomérisie avec l'acide acétique; la décomposition est encore facile par l'effluve, mais il est impossible de mesurer les pressions à cause de la tension de vapeur du produit. On a obtenu, en réglant la trompe à son maximum, les gaz suivants :

Acide carbonique.	8,1	8,3
Oxyde de carbone	46,8	46,1
Ethylène	0,5	0,5
Méthane	20,6	20,7
Hydrogène	24,0	24,4

Ces résultats sont assez voisins de ceux que donne l'acide acétique à une pression de 50 millimètres.

La chaleur paraît agir sur cet éther d'une façon spéciale ; au rouge sombre et au-dessous, il se produit une sorte de saponification et on recueille presque uniquement de l'oxyde de carbone et de l'alcool méthylique ; pour décomposer celui-ci en même temps, il faut élever beaucoup la température et alors la proportion de carbures diminue : voici quelques chiffres.

	Rouge très vif	Rouge	Au-dessous du rouge
Acide carbonique	2,3	3,2	5,4
Oxyde de carbone	56,0	61,8	81,0
Ethylène	0,5	0,5	1,3
Méthane	5,5	5,8	} 12,3
Hydrogène	35,7	28,7	

Il se produit aisément, dans cette décomposition, un dépôt de charbon qui empêche les résultats d'être comparables aux précédents.

En tenant compte de toutes les difficultés d'expériences, et surtout de la différence de température qui fait varier les conditions d'équilibre des différents gaz mélangés, il nous semble permis de conclure de ces recherches que l'effluve agit, dans tous les cas que nous avons étudiés, d'une façon tout à fait semblable à celle de la chaleur seule.

On remarquera en outre qu'il n'existe pas, entre l'acide carbonique et les carbures, d'équilibre comparable à celui que nous avons signalé entre l'acide carbonique et l'hydrogène. L'acide formique nous avait donné un gaz d'autant plus riche en acide carbonique qu'on avait laissé l'effluve agir plus longtemps ;

l'inverse a lieu avec l'acide acétique, ce qu'on pouvait prévoir d'après les expériences de MM. P. et A. Thénard. Cette différence tient sans doute à ce que l'oxygène mis en liberté par la dissociation de CO_2 réagit sur CH_4 en donnant naissance à des produits formiques qui se condensent ou se décomposent à leur tour en dégageant de l'oxyde de carbone.

Sur la présence de la mannite dans l'ananas; par M. L. LINDET.

J'ai eu l'occasion d'analyser des ananas et de faire quelques recherches sur la transformation du jus sucré de ces fruits en boisson alcoolique. Les ananas que j'ai eus entre les mains venaient du Brésil. Ces fruits, dont l'importation est relativement considérable, appartiennent à une des nombreuses variétés botaniques de l'ananas, connue en France sous le nom d'ananas de Pernambouc, et au Brésil sous le nom d'Abacachis.

J'ai trouvé dans ces ananas 8,2 0/0 de saccharose, et 2,6 0/0 de sucre réducteur. Mais cette quantité de saccharose était probablement plus considérable au moment où le fruit a été coupé; ce saccharose s'est avec le temps peu à peu inverti.

Mais le point principal sur lequel je me propose d'insister dans cette communication, est la présence dans les vins d'ananas que j'ai obtenus d'une certaine quantité de mannite, qui ne représente pas moins de 1 0/0 du poids du fruit frais.

Pour extraire cette mannite, j'ai fait fermenter le fruit réduit en pulpe. La fermentation alcoolique s'est franchement déclarée, puis tout d'un coup, le liquide s'est troublé et a été envahi par des organismes microscopiques, parmi lesquels j'ai cru reconnaître le ferment lactique.

Après avoir exactement neutralisé par le carbonate de soude le vin qui s'était ainsi modifié, je l'ai évaporé jusqu'à consistance de mélasse. Par le refroidissement, j'ai vu se déposer des petits cristaux aiguillés, doués d'une saveur légèrement sucrée. Ces cristaux, séparés de la mélasse par l'action de la turbine, ont été purifiés en les dissolvant à plusieurs reprises dans l'alcool concentré et bouillant.

Ces cristaux sont des cristaux de mannite; l'analyse me l'a, en effet, tout d'abord démontré. J'ai trouvé :

Carbone	39,6	Théorie	39,5
Hydrogène	8,1	—	7,7

En outre, l'absence de pouvoir rotatoire, l'absence de réduc-

tion par la liqueur de Fehling, la forme cristalline, le point de fusion (166-167°), la solubilité dans l'eau (17 0/0 à 15°) dans l'alcool, etc., en un mot tous les caractères de ce corps sont ceux qui appartiennent à la mannite.

La méthode que j'ai suivie, pour l'extraction de cette mannite, et à laquelle j'ai été amené, parce que mon but avait été de produire un vin d'ananas et de l'analyser ensuite, aurait été défectueuse, si je m'étais proposé d'extraire de l'ananas la mannite que ce fruit pouvait contenir. Plusieurs expérimentateurs en effet, Vauquelin, Gay-Lussac et Pelouze, Guibourt, et plus tard Strecker, ont cru voir qu'en certaines circonstances, surtout en présence d'une fermentation lactique, la mannite pouvait prendre naissance aux dépens du sucre.

Cependant, en m'appuyant sur les expériences de M. Berthelot, qui, dans aucun cas, n'a pu produire cette transformation, par la fermentation bien entendu, du sucre en mannite, en m'appuyant sur ce que la présence de la mannite dans l'ananas n'est pas un fait isolé, et que ce sucre est très répandu dans le règne végétal, en m'appuyant enfin sur ce fait que, si la mannite provenait, dans le cas qui m'occupe, de la transformation du sucre, elle ne représenterait pas moins de 10 0/0 du poids de ce sucre, je crois probable que la mannite préexiste dans l'ananas.

Néanmoins, je me réserve de vérifier le fait, dès que j'aurai à ma disposition quelques ananas, en suivant cette fois, une autre méthode, en desséchant le fruit et le traitant ensuite par l'alcool bouillant.

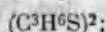
Quelques observations à propos de la dapiothlacétone ;
par M. W. SPRING (1).

Wislicenus (2) fit réagir, il y a déjà quelques années, une molécule de sulfure de phosphore sur six molécules d'acétone. Il obtint un corps qui, soumis à la distillation fractionnée, rendit de l'acétone non altérée, puis donna un liquide à odeur très mauvaise et finalement une quantité assez grande d'une huile jaunâtre, bouillant entre 183° et 185°. Cette dernière substance répondait à la formule de la thiacétone, C^3H^6S , mais le poids spécifique de sa vapeur montra que l'on avait affaire à un polymère de ce corps

(1) Reçu le 17 juin.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, 1869, p. 324.

dont la grandeur était exprimée par :



c'était la duplothiacétone.

Wislicenus s'est borné à nous apprendre que ce corps était insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool et qu'il donnait un précipité volumineux avec le bichlorure de mercure. Le cuivre lui enlève du soufre vers 200° . On ignore ce qui se produit. Wislicenus n'a pas encore fait connaître les résultats de cette désulfuration.

Claus et Kührtze (1) obtinrent, de leur côté, la duplothiacétone en oxydant le mercaptan isopropylique par l'acide chromique. Ils montrèrent la transformation de cette substance en acide isopropylsulfonique $(\text{CH}^3)^2 : \text{CH}.\text{SO}^3\text{H}$ par l'action de l'acide azotique.

Voilà, je crois, tout ce que l'on sait des propriétés de la duplothiacétone ; on voit qu'il reste beaucoup à faire encore. Non seulement l'état de nos connaissances sur les propriétés plus ou moins secondaires de cette substance est très incomplet, mais on ne possède même pas les relations de la duplothiacétone avec les acétones en général. En montrant que la duplothiacétone se forme par l'oxydation du mercaptan isopropylique, Claus et Kührtze ont certainement donné un appui nouveau et puissant à la conclusion tirée de la réaction de Wislicenus, mais on est obligé de reconnaître que l'on ne retrouve, en dehors de là, l'indication d'aucune des propriétés générales des acétones. Le retour de la duplothiacétone au mercaptan isopropylique, auquel elle doit correspondre si elle est vraiment une acétone, n'a pas encore été établi ; il serait, par conséquent, utile d'achever l'étude de ce corps. Il me sera permis de faire connaître en abrégé, à ce propos, quelques observations nouvelles ; on trouvera d'ailleurs dans une note insérée dans les *Bulletins de l'Académie de Belgique* (3^{me} série, t. V, 1883) les détails techniques complémentaires qui pourraient être utiles aux chimistes désireux de poursuivre cette étude.

§ 1^{re} Préparation de la duplothiacétone et formation de l'oxythiacétone.

Le pentasulfure de phosphore réagit facilement à froid sur l'acétone ; il est utile cependant de terminer la réaction en chauffant modérément.

(1) *Berichts der deutsch. Chim. Gesellsch.*, t. 8, p. 532, 1875.

Le produit brut se divise, par le repos, en deux couches. La couche supérieure, insoluble dans l'eau, renferme les composés sulfurés cherchés, la couche inférieure, soluble au contraire dans l'eau, est formée, pour la plus grande part, d'acides du phosphore ainsi que de quelques éthers phosphorés.

Le liquide formant la couche supérieure a été soumis à la distillation dans un courant de vapeur d'eau sous 2 atmosphères de pression. On parvient ainsi à séparer les produits volatils d'une masse amorphe, fixe, se décomposant facilement par la chaleur et qui gêne extrêmement la purification par distillation, des corps à recueillir.

Une distillation fractionnée a permis de séparer de la duplothiacétone les corps suivants :

- 1° du mercaptan méthylique ;
- 2° du mercaptan isopropylique ;
- 3° un liquide sans point d'ébullition bien fixe se décomposant d'une manière continue, en duplothiacétone et en acétone chaque fois qu'on le soumet à la distillation.

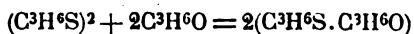
Ce liquide n'est pas une solution de duplothiacétone dans l'acétone, car ni l'eau, ni même une solution de sulfite acide de sodium ne parviennent à lui enlever de l'acétone, c'est une combinaison moléculaire répondant à la formule



c'est d'ailleurs ce que démontre l'analyse élémentaire.

En observant que la duplothiacétone correspond à la formule $(C^3H^6S)^2$, on est conduit à considérer cette combinaison moléculaire comme un moyen terme entre l'acétone et la duplothiacétone. Elle pourra être utilement nommée oxythiacétone ; ce nom rappellerait sa composition.

Je n'ai pas réussi à former l'oxythiacétone synthétiquement, c'est-à-dire en mélangeant les quantités voulues d'acétone et de duplothiacétone. On n'obtient qu'une dissolution de ces corps, à laquelle l'eau enlève facilement l'acétone. Il résulte de là que l'acétone est impuissante à dépolymériser la duplothiacétone suivant l'équation :



et il devient probable, sinon certain, que la duplothiacétone que l'on obtient par la réaction de Wislicenus provient, en grande

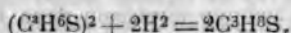
partie, de la décomposition qu'éprouve, pendant la distillation fractionnée, l'oxythiacétone formée d'abord.

Je mentionnerai encore que pendant la distillation fractionnée du produit brut de la réaction de Wislicenus il y a un dégagement constant d'hydrogène sulfuré; on trouvera plus loin la portée de cette remarque.

§ 2. Action de l'hydrogène naissant sur la duplothiacétone.

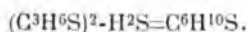
J'ai fait réagir l'amalgame de sodium sur les produits de la préparation de la duplothiacétone bouillant de 185° à 210°. Ils renfermaient, à côté de la duplothiacétone, un corps à point d'ébullition élevé que la distillation fractionnée n'avait pas permis d'isoler.

Après deux semaines de contact avec l'amalgame de sodium, la duplothiacétone a été transformée en mercaptan isopropylique suivant l'équation :



Cette réaction démontre que la duplothiacétone appartient bien au genre des acétones, puisqu'elle se convertit, à l'aide de l'hydrogène, dans le sulfo-alcool qui lui correspond.

J'ai recueilli, d'autre part, un liquide sur lequel l'hydrogène naissant n'avait plus d'action. L'analyse a montré que l'on avait affaire à une combinaison moléculaire de duplothiacétone et d'un corps répondant à la formule $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{S}$. Si l'on fait attention qu'une molécule de duplothiacétone peut donner ce corps en perdant H^2S , selon :



on se rendra facilement compte de la formation de cette substance, pendant la distillation fractionnée du produit brut de l'action du sulfure de phosphore sur l'acétone, et l'on trouvera en même temps la raison du dégagement constant de H^2S pendant cette distillation. On le voit, nous sommes en présence de l'analogue sulfuré de l'oxyde de mésityle ($\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}$). On pourra nommer cette substance *sulfure de mésityle*. Je me propose d'ailleurs de l'étudier d'une façon plus complète.

§ 3. Produits d'oxydation de l'oxythiacétone et des corps qui l'accompagnent.

On a soumis à l'action de l'acide azotique un mélange d'oxythiacétone et des produits qui l'accompagnaient; ce mélange a passé de 100° à 170°.

La réaction est des plus vives ; il convient, pour se mettre à l'abri de tout accident, de faire usage d'acide azotique étendu de son volume d'eau.

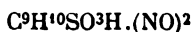
Il se dégage, pendant la réaction, un mélange de peroxyde d'azote (AzO^2), d'oxyde azotique (AzO), d'azote et d'anhydride carbonique. En soumettant le produit de l'oxydation à la distillation, on recueille beaucoup d'acide acétique, d'acide formique et même une notable quantité d'acide cyanhydrique. Enfin, dans la partie ne distillant pas, on trouve de l'acide oxalique, de l'acide isopropylsulfonique ($\text{C}^3\text{H}^7.\text{SO}^3\text{H}$), de l'acide méthylsulfonique ($\text{CH}^3\text{SO}^3\text{H}$), un acide sulfonique nitrosé répondant à la formule :



et enfin un acide sulfonique nitré dont la formule n'a pu être établie par suite du manque d'une quantité suffisante de matière.

Il est clair que l'acide acétique et l'acide formique proviennent de l'oxydation de l'acétone contenue dans l'oxythiacétone ; les acides isopropylsulfonique et méthylsulfonique prennent leur source dans l'oxydation de la thiacétone et des mercaptans qui l'accompagnent.

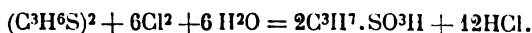
Quant au dernier corps, celui qui répond à la formule



il dérive très probablement de la thiophorone $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{S}$ inconnue jusqu'à ce jour. Si cette conclusion est exacte, il serait établi que pendant la réaction du pentasulfure de phosphore et de l'acétone, ou peut-être pendant l'ébullition de la duplothiacétone, il se forme l'analogue sulfuré de la phorone qui se produit si facilement quand l'acétone perd les éléments de l'eau.

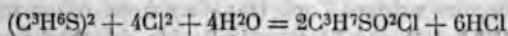
§ 4. Action du chlore sur la duplothiacétone et sur les corps qui l'accompagnent.

L'action du chlore sur ces corps est si vive qu'on est obligé, pour arriver à un résultat satisfaisant, d'opérer en présence de l'eau. On constate alors la formation d'une notable quantité d'acide isopropylsulfonique $\text{C}^3\text{H}^7\text{SO}^3\text{H}$; ceci montre que le chlore agit sur la duplothiacétone en présence de l'eau selon :

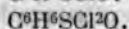
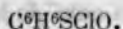


A côté de cet acide isopropylsulfonique, il se produit, en quan-

tité très grande, le chlorure de l'acide isopropylsulfonique $C^3H^7SO^2Cl$, selon :



Enfin, on obtient aussi, en quantité presque égale, deux dérivés chlorés correspondant aux formules :



Il est possible que ces corps dérivent du sulfure de mésityle que nous avons rencontré plus haut, mais il n'est guère possible de fixer ce point aujourd'hui à cause de l'ignorance dans laquelle nous nous trouvons touchant les propriétés du sulfure de mésityle lui-même. Je me propose, du reste, de revenir sur ce point à l'occasion de l'étude du sulfure de mésityle.

Société chimique russe. Séance du 6-18 janvier 1883.

Correspondance par M^{lle} Olga DAVIDOFF.

M. BÉKÉTOFF a recherché si le déplacement d'un métal par un autre métal (par voie humide) possède une limite. Il a fait agir le zinc sur des solutions contenant un mélange de sulfates de zinc et de cadmium dans les proportions de 10,5 et 100 molécules de sulfate de zinc pour 1 molécule de sulfate de cadmium. Des fragments de zinc jetés dans chacune de ces solutions se recouvraient instantanément d'un précipité métallique. La réaction a été la même lorsque l'auteur a fait agir le zinc sur une solution de sulfate de cuivre mélangé avec un grand excès de sulfate de zinc ; après quelques instants, la solution ne contenait plus de cuivre. La réaction n'est pas aussi nette avec les métaux du groupe du fer. Ainsi le fer introduit dans une solution de sulfate ferreux mélangé au sulfate de nickel, ne se recouvre qu'au premier moment d'une couche de nickel métallique ; ensuite commence l'électrolyse de l'eau, et il se forme des sels basiques.

L'auteur conclut de ces recherches que le déplacement par voie humide et à la température ordinaire s'opère d'après le principe du travail maximum. Les recherches de l'auteur sur le déplacement, à la température ordinaire, du brome par le chlore dans le bromure d'argent, prouvent aussi que les réactions inverses (endothermiques) dépendent principalement de la température, de sorte que plus la température est basse, plus les réactions de déplacement s'opèrent d'après le principe du travail maximum.

M. Boutleroff fait connaître, au nom de MM. ALEXÉEF et KISSEL, la suite de leurs recherches sur l'acide azo-cuminique. Pour l'obtenir pur, les auteurs l'ont transformé en éther méthylique $C^{10}H^{20}(CH^3)_2Az^2O^4$ par l'action de l'acide chlorhydrique sur la solution de l'acide azocuminique. L'éther pur fond à 166° et cristallise en aiguilles rouge-orangé.

M. Boutleroff présente, au nom de M. KISSEL, une étude relative à l'action des alcalis en présence de l'hydrogène naissant sur le nitréthane et le nitropropane secondaire. Par l'action de l'hydrate de potassium et de l'amalgame de sodium sur le nitréthane, l'auteur a obtenu un corps qui fond à 75° et dont la composition répond à la formule de l'acide éthylnitrolique $C^2H^4Az^2O^3$; mais ce corps se distingue de ce dernier acide : 1° en ce qu'il ne se colore pas en rouge en présence des alcalis; 2° parce qu'il fond à 75° , tandis que l'acide éthylnitrolique fond à 81° ; 3° en ce qu'il est apte à former des sels. Ce corps est donc l'un des isomères de l'acide éthylnitrolique, ce qui confirme l'idée de l'auteur que la constitution du nitréthane doit être exprimée par la formule $CH^3.CO-HAz(HO)$. Le nitropropane secondaire, traité de la même manière que le nitréthane, fournit un corps cristallin dont l'analyse conduit à la formule $C^3H^6Az^2O^3$ et qui, selon l'auteur, est identique avec le nitrol.

M. Konovaloff rend compte, au nom de M. BOGDANOFF, de l'analyse des argiles de Kiew. Voici les résultats obtenus :

	Arg. blanche	Arg. bigarrée	Arg. bleu foncé	Terre argileuse
Eau hygroscopique	0,84	6,19	1,91	1,09
$CO^2Ca + CO^2Mg$. .	—	traces	29,56	8,08
Hématite brune . .	0,54	8,67	4,04	1,53
Quartz	1,45	31,82	32,71	—
Kaolin	96,87	48,89	17,28	5,44
Autres silicates . .	0,83	10,28	13,71	84,42 (quartz)
Autres substances ne contenant pas de silice	—	0,28	2,52	0,25
Totaux . . .	99,69	99,94	99,82	99,72

M. Pavloff présente, au nom de M. TCHIRIKOFF, un appareil servant à démontrer la combustion de l'aminoniaque dans l'oxygène.

M. Lubavine présente, au nom de M. KONDAKOFF, l'analyse des argiles sulfurées réfractaires de Bachinot.

M. KOUKLINE a étudié la chaleur spécifique et la chaleur de vaporisation de quelques-uns des produits qu'on obtient lors de la distillation fractionnée du pétrole. L'auteur a employé la méthode calorimétrique (calorimètre de M. Berthelot) pour la détermination de la chaleur spécifique et de la chaleur de vaporisation de 2 hydrocarbures : l'un bouillant à 91-95° ($d_{20} = 0,7435$); l'autre bouillant à 109-112° ($d_{22} = 0,753$). Voici les résultats obtenus : la chaleur spécifique du premier hydrocarbure est 0,508 ; du second = 0,520. La chaleur de vaporisation du premier = 79^{cal} 6 ; du second = 72^{cal} 0. L'auteur a déterminé les chaleurs spécifiques des corps suivants par la méthode du refroidissement (procédé de Regnault légèrement modifié) :

Points d'ébullition.	100-105°	165-170°	170-175°	235-240°	—	—
Densités	0,7524	0,8045	0,8089	0,8432	0,869	0,9005
Ch. spécif. entre + 40 et + 15°	0,479	0,483	0,470	0,459	0,468	0,539

M. GUSTAVSON expose ses recherches relatives à l'action du bromure d'aluminium sur les bromures des radicaux alcooliques et sur l'éthylène en présence de l'acide bromhydrique. Le dégagement d'hydrocarbures qui se produit dans cette réaction peut être expliqué de la manière suivante : il se forme d'abord un composé $\text{AlBr}^3\text{C}^4\text{H}^8$; ensuite, sous l'influence d'un excès de bromure, il y a substitution de l'hydrogène de ce composé organométallique par un radical alcoolique, et enfin, ce produit substitué se décompose en dégageant des hydrocarbures saturés. La formation d'un produit de substitution ne peut pas être constatée lors de l'action de l'éthylène et de l'acide bromhydrique ou du bromure d'éthyle sur le bromure d'aluminium ; il se décompose probablement à mesure qu'il se forme. Mais si l'on fait agir le bromure d'aluminium sur le bromure de propyle ou le bromure d'isobutyle, on obtient, outre des carbures saturés, une combinaison de bromure d'aluminium avec un radical contenant plus d'atomes de carbone que C^4H^8 . Des combinaisons semblables se forment aussi par l'action du bromure de propyle ou d'isobutyle sur le composé $\text{AlBr}^3\text{C}^4\text{H}^8$ (le carbure provenait du pétrole). En même temps, il se dégage de l'acide bromhydrique et il se forme des carbures saturés. Par conséquent, le composé $\text{AlBr}^3\text{C}^4\text{H}^8$

possède la propriété d'agir sur les bromures alcooliques, exactement comme les composés résultant de l'union du bromure d'aluminium et des carbures aromatiques. Ici a lieu non seulement une substitution de l'hydrogène, mais encore une décomposition du produit substitué, accompagnée d'un dégagement d'hydrocarbures saturés, et il reste une combinaison d' Al^3Br^6 avec un radical alcoolique d'autant plus complexe que le poids moléculaire du bromure est plus grand.

M. Gustavson communique, au nom de M. GAWRILOFF, une note sur la composition de l'humus de la terre franche prise dans le gouvernement de Toula. Cet humus a été extrait par le procédé de M. Grandeau ; cependant la solution ammoniacale noire n'a pas été évaporée à sec, comme la fait M. Grandeau, mais précipitée et lavée au moyen d'un excès d'acide chlorhydrique. On a opéré ainsi afin d'obtenir un produit exempt de substances étrangères qui se dissolvent dans l'eau, le carbonate d'ammoniaque et l'acide chlorhydrique. Le produit obtenu renfermait 12 % de cendres de la composition que voici :

$\text{SiO}_2 = 42,12 \%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 9,8 \%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 26,77 \%$;

$\text{Ph}_2\text{O}_5 = 15,5 \%$; $\text{K}_2\text{O} = 2,4 \%$; $\text{Na}_2\text{O}, \text{CaO}, \text{MgO}$, en petites quantités.

Par conséquent, dans le cas présent, l'acide phosphorique de l'humus se dissout dans l'ammoniaque en présence des oxydes de fer et d'aluminium, et est précipité avec ces oxydes par l'acide chlorhydrique. C'est précisément le contraire de ce qui a lieu lorsque les phosphates de fer et d'alumine ne sont pas combinés avec l'humus. L'auteur continue ses recherches.

M. GUSTAVSON émet l'opinion suivante sur le mode de combinaison des sels avec l'humus. L'humus contient, outre les atomes d'hydrogène basique, des atomes d'hydrogène alcoolique pouvant être remplacés par les métaux dont les oxydes ont un caractère faiblement acide (tels sont le fer, l'aluminium, etc.). Ces métaux polyatomiques se rencontrent en notables proportions dans les cendres de l'humus, et peuvent servir de lien entre la substance organique et la substance minérale (acide phosphorique, silice, saturés en partie par d'autres bases). Une semblable combinaison ne se décomposera pas sous l'action des alcalis, car l'hydrogène alcoolique n'est pas facilement remplaçable par un métal en présence des alcalis.

M. Mendéléeff communique, au nom de M. KROUSTCHOFF, une

note sur la chaleur de dissolution des mélanges salins. Les recherches de l'auteur sur le mélange de deux sels

par ex. $2\text{KCl} + (\text{AzH}^3)^2\text{SO}^1$ et $2\text{AzH}^3\text{Cl} + \text{SO}^1\text{K}^2$

ont montré que les solutions de semblables mélanges ne contiennent aucun des systèmes employés. La composition de la solution dépend du degré de la dissociation des sels ammoniacaux dans les conditions données. Pour deux sels qui ne se décomposent pas (par exemple : $\text{SO}^1\text{K}^2 + 2\text{NaCl}$ et $\text{AzO}^3\text{K} + \text{NaCl}$), la chaleur de dissolution est égale à la somme des chaleurs de dissolution de chaque sel. Ainsi, pour $\text{SO}^1\text{K}^2 + 2\text{NaCl}$, on trouve $8^\circ,33$ la somme étant $-8^\circ,27$. Pour $\text{AzO}^3\text{K} + \text{NaCl}$, on trouve $-9^\circ,43$ et la somme est $9^\circ,43$. Pour les systèmes inverses, ces quantités sont tout à fait différentes ; ($\text{SO}^1\text{Na}^2 + 2\text{KCl}$: $-8^\circ,30$, la somme étant $-7^\circ,60$. $\text{AzO}^3\text{Na} + \text{KCl}$: $-9^\circ,41$, la somme étant $-9^\circ,22$). L'auteur conclut de là que la solution d'un mélange de deux sels qui ne se décomposent pas, contient toujours deux sels et non pas quatre. Les mélanges de deux sels fondus (à l'état liquide) forment aussi un système de deux et non pas de quatre sels, ce que prouvent les nombres suivants : Chaleur de dissolution du mélange $\text{BaCl}^2 + \text{SO}^1\text{K}^2$ fondu : $-8^\circ,60$; la chaleur de dissolution de $2\text{KCl} = -8^\circ,60$. Chaleur de dissolution de $\text{BaCl}^2 + \text{SO}^1\text{Na}^2$ fondu $= -1^\circ,90$; chaleur de dissolution de $2\text{NaCl} = -1^\circ,95$.

M. MENDELÉEF décrit un nouvel appareil servant à la détermination des densités de vapeurs. On introduit le petit tube, contenant la substance pesée, dans la partie supérieure du tube de mesurage qui est fermé par un bouchon en verre et du mercure. La partie inférieure de ce tube est réunie à un baromètre ou à un manomètre, ou encore à un tube divisé contenant un volume mesuré d'hydrogène.

. Notes sur l'industrie de la soude; par M. SCHEURER-KESTNER.

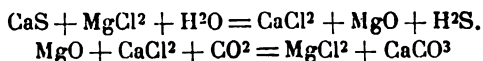
(Suite, voir Bulletin d'avril.)

De l'état actuel de la question de la régénération du soufre des marcs de soude; d'après M. A.-M. CHANCE.

M. Chance vient de faire à l'*University college* de Liverpool, à la date du 18 avril dernier, une très importante communication sur la régénération du soufre par le procédé Schaffner et Helbig.

On sait que ce procédé repose sur le traitement des marcs par

le chlorure de magnésium, et la régénération du chlorure de magnésium par l'action de l'acide carbonique sur le mélange de chlorure de calcium et de magnésie produits dans la première opération :



Le carbonate de calcium, formé en vertu de la seconde équation, est séparé du chlorure de magnésium et peut être réemployé pour la fabrication de la soude brute. Ainsi il ne se perd rien des matières premières employées pour cette fabrication. Les marcs de soude, composés de sulfure de calcium, sont transformés en acide sulfhydrique, dont l'utilisation est devenue possible, et en carbonate de calcium qui rentre dans la fabrication : le *caput mortuum* encombrant des marcs de soude se trouve du même coup supprimé dans tous ses éléments. On comprend que l'obtention d'un pareil résultat ait tenté les efforts des chimistes-industriels.

M. Weldon, dans sa communication à la Société de chimie industrielle de Londres (1), avait déjà insisté sur la nécessité dans laquelle se trouvent les fabricants de soude, par le procédé Leblanc, de chercher de sérieuses économies partout où il est possible d'en trouver, et il signalait, en passant, le procédé Schaffner et Helbig et l'étude dont il était l'objet de la part de M. Chance.

M. Chance a apporté à l'*University college*, non des théories, mais le résultat de ses expériences industrielles entreprises sur une très grande échelle. Il n'utilise pas l'acide sulfhydrique de la même manière que les industriels allemands qui en précipitent le soufre par l'acide sulfureux dans une liqueur concentrée de chlorure de calcium; n'ayant pas réussi à obtenir sans pertes très sensibles le résultat annoncé par eux, il s'est servi d'un procédé différent, mais moins avantageux, car, au lieu d'obtenir du soufre, il transforme l'acide sulfhydrique en acide sulfurique, ne donnant ainsi au soufre que la valeur de ce corps dans les pyrites.

Dans la première opération, on introduit les marcs de soude au moyen d'un vaste entonnoir allongé par le bas dans la dissolution magnésienne introduite elle-même dans un réservoir cylindrique muni d'un agitateur. Comme la réaction ne commence que lorsque

(1) *Bulletin de la Société chimique*, avril 1883, p. 418.

la température s'élève vers 50° centigrades, on peut introduire la quantité voulue de marc dans le liquide sans avoir à redouter de dégagement gazeux. Cette précaution est essentielle, car l'acide sulfhydrique est un gaz dangereux à respirer. Il est arrivé à M. Chance, dans le cours de ses expériences, et avant qu'il ait pris cette précaution, de très graves accidents dont ses ouvriers ont été victimes; aucun d'eux n'a succombé, mais ils sont restés sans connaissance pendant plusieurs heures.

L'acide sulfhydrique qui se dégage pendant la décomposition, dont la durée est de 4 à 5 heures, est recueilli dans un gazomètre. Pendant la première heure, le dégagement est à peu près nul; pendant la seconde, on obtient 55 0/0 de gaz; pendant la troisième, 25 0/0, et, pendant la quatrième, 20 0/0. Depuis le 7 décembre dernier, on fait usage dans l'usine de M. Chance, à Oldbury, d'un gazomètre ayant 50 pieds (15 mètres) de diamètre, de 14 pieds (4^m,25) de hauteur, et cubant 690 mètres. Le gaz sortant de l'appareil de décomposition traverse une couche d'eau (précaution indispensable en vue de la sécurité), puis une série de tuyaux en fonte placés verticalement, dans lesquels la vapeur d'eau est condensée; de là, il se rend au gazomètre. Afin d'éviter l'odeur de l'acide sulfhydrique et la perte de ce gaz, l'eau du gazomètre est recouverte d'une couche d'une huile spéciale (*blue or dead oil*) recommandée par M. Abel de Woolwich (1). Grâce à cette précaution, toute odeur a disparu à l'usine d'Oldbury. Le gazomètre est en tôle enduite d'une couche de goudron qui protège complètement le métal contre l'action de l'acide sulfhydrique.

M. Chance a fait usage de deux espèces d'appareils à décomposition, l'un chauffé intérieurement au moyen de tuyaux de vapeur en fonte, et l'autre chauffé extérieurement. Le premier mode de chauffage est plus économique, mais la seconde disposition présente de sérieux avantages au point de vue des manipulations, et l'auteur lui donne la préférence.

Les carbonateurs ont été expérimentés dans les positions verticale et horizontale; c'est l'appareil vertical qui a donné les meilleurs résultats; l'autre était muni d'agitateurs qui sont inutiles dans le second. L'opération est faite sous une pression de 20 lb (environ 9 kilogrammes) dans un récipient cylindrique analogue à ceux qui servent à l'oxydation du manganèse par le procédé

(1) L'huile employée par M. Chance a été livrée par la compagnie Prices, Patent candle, Battersea, Londres.

Weldon. Elle dure actuellement cinq heures un quart à Oldbury. La pompe à acide carbonique est calquée sur celle dont on se sert pour la fabrication de la soude par l'ammoniaque.

Pour filtrer le mélange de carbonate calcaire et de chlorure de magnésium, on a d'abord employé des filtres sous lesquels on faisait le vide; mais, le lavage s'y faisant avec difficulté, on a eu recours au filtre-pressé dont les résultats ont été excellents. Un filtre-pressé, construit à cet effet par MM. S.-H. Johnson & Co, a permis de presser et laver une quantité de 36 tonnes de chaux en 24 heures; la filtration par le vide a donc été complètement abandonnée.

L'auteur a calculé le prix de revient d'un appareil capable de faire face à l'emploi de 300 tonnes de sulfate de sodium par semaine. Il faut employer, pour obtenir ce résultat, quatre décomposeurs ayant chacun 12 pieds (4 mètres environ) de diamètre et 8 pieds (2^m,40 environ) de hauteur, dans lesquels on peut décomposer environ 450 tonnes par semaine, de marcs de soude produits par les 300 tonnes de sulfate. L'appareil de carbonatation doit avoir le double du volume des décomposeurs, du moins lorsqu'on dispose de gaz assez riches en acide carbonique (environ 25 0/0 à Oldbury) et de pompes puissantes. Quatre de ces appareils doivent être suffisants. Le contenu des décomposeurs est reçu dans un réservoir composé d'une chaudière à vapeur hors d'usage, et, au moyen d'air comprimé, est envoyé dans le carbonateur. Entre cet appareil et le filtre-pressé, on a placé deux filtres en escarbilles et deux réservoirs cylindriques en fer pourvus chacun d'un agitateur et capables de contenir les matières fournies par le carbonateur. Outre le filtre-pressé, il faut le gazomètre dont nous avons déjà parlé. Pour brûler l'acide sulfhydrique, on se sert de fours spéciaux inventés par M. Chance.

Le prix de revient total de toute l'installation, y compris six à huit chaudières à vapeur, est évalué par M. Chance à 10,000 livres sterling (250,000 francs) pour le traitement des marcs de soude provenant de 300 tonnes de sulfate de sodium par semaine.

L'auteur a aussi établi la dépense occasionnée par l'emploi de ce procédé et calculé l'avantage qu'il peut offrir. Seulement il fait remarquer que ses indications sont approximatives, puisque dans l'usine d'Oldbury on n'a décomposé jusqu'à ce jour qu'environ 1,000 tonnes de marcs. Des doutes existent encore sur la valeur des pertes de magnésie, notamment, et sur l'avantage,

s'il en existe un, résultant du réemploi du carbonate de calcium qu'il est nécessaire de débarrasser de la majeure partie de l'eau qu'il renferme, soit par des presses, soit par des essoreuses, opérations qui occasionnent des dépenses importantes. Les pertes de magnésie ont été estimées à 3 0/0, dont 1.80 seraient dues aux actions chimiques, et 1.20 aux actions mécaniques.

Dépenses par semaine pour le traitement des marcs provenant de 300 tonnes de sulfate de sodium :

	Lst	sh	d.	
Main-d'œuvre.	30.	8.	0	
Houille.	29.	5.	0	Houille coûtant 2 1/2 à 3 shell. par tonne et de mauvaise qualité.
Chlorure de magnésium 3 tonnes de magnésie p. 100 fr. de sulfate soit 9 tonnes à 88 shell. 9 d.	40.	0.	4	
Transport des marcs	7.	10.	0	
Redevance à l'inventeur.	15.	0.	0	
Intérêts, dépréciation et entretien	40.	0.	0	

Total des dépenses. — Liv. st. 162. 3.4 = frs 4,053.87 c.

Le sulfure de calcium renfermé dans les marcs de soude provenant de 300 tonnes de sulfate de sodium, fournit 60 tonnes de soufre correspondant à 133 tonnes de pyrites renfermant 48 0/0 de soufre, dont 45 sont transformées en acide sulfurique dans les chambres.

Estimation des avantages (par semaine).

	sh.	d.	
Économie du transport des marcs hors de l'usine	33.	15.	0
133 tonnes de pyrite 48 0/0 à 24 sh. par tonne. . .	159.	12.	0
Économie du transport des pyrites, du bateau à l'usine	13.	6.	0
Économie de main-d'œuvre, cassage des pyrites — combustion et enlèvement des résidus	22.	3.	4
Total des avantages et économies, liv. st.	228.	16.	4
	= frs 5,720.50		

La différence 5,720 fr. 50 — 4,053 fr. 87 = 1,666 fr. 63 représente le bénéfice probable résultant, par semaine, de l'emploi de ce procédé, ou d'environ (50 semaines effectives) 83331.50 par année.

Il est évident que s'il se produit une baisse sur le prix des pyrites, ce qui est probable d'ici à deux ans, ce bénéfice se trouvera diminué proportionnellement. Pour qu'il fût supprimé com-

plètement, il faudrait que le prix des pyrites fût abaissé d'un tiers environ.

Le procédé serait beaucoup plus avantageux s'il était possible de transformer l'acide sulfhydrique en soufre, la valeur de ce corps à l'état de pureté étant beaucoup plus considérable qu'à l'état d'acide sulfureux. Mais M. Chance n'a pas réussi à obtenir la transformation indiquée par MM. Schaffner et Helbig. Leur procédé consiste à recueillir dans un bain de chlorure de calcium le mélange d'acides sulfureux et sulfhydrique. Mais M. Chance n'est pas parvenu à éviter la formation d'acides thioniques et d'une certaine quantité d'acide sulfurique. C'est une difficulté à laquelle se sont depuis longtemps heurtés les chimistes, mais qui, suivant MM. Schaffner et Helbig, devrait être écarté par l'emploi du chlorure de calcium. M. Chance fait encore mention des difficultés suivantes :

La réaction entre les deux gaz est incomplète.

La solution se sature d'acide sulfureux dont une partie se perd dans l'atmosphère. Son action sur les pompes et sur la gutta-percha est destructive. Les tours dans lesquelles coule le liquide ne tardent pas à être bouchées par le soufre qui s'y dépose, notamment dans les tuyaux de communication.

Il est à désirer, comme le dit l'auteur, que MM. Schaffner et Helbig fournissent aux fabricants de soude la preuve, qu'en dépit de cet insuccès, leur procédé est vraiment pratique et peut être employé avec les avantages qu'on lui a attribués.

Analyse du carbonate calcaire régénéré par M. Chance.

Carbonate de calcium.	de 71	à 79	pour cent
Sulfate de calcium	3.90	à 4.60	»
Chlorure de calcium.	0.25	à 1.51	»
Carbonate de magnésium. . . .	0	à 1.77	»
Magnésie »	1.67	à 3.20	»
Carbone »	3.0	à 5.80	»
Silice »	0.3	à 3.45	»
Oxyde ferrique »	1.07	à 2.30	»
Alumine »	0.76	à 0.96	»
Soude »	0.70	à 1.75	»

Le travail de M. Chance est à compter parmi les efforts qu'on fait de tous côtés pour conjurer le péril dont sont menacées les fabriques de soude par le procédé Leblanc. Les progrès incessants

des fabriques qui travaillent avec l'ammoniaque provoquent, de la part des chimistes, des recherches qui ont pour but de rendre plus avantageux l'emploi du vieux procédé français. C'est dans l'utilisation des résidus qu'on espère trouver le remède. Il y a certainement beaucoup à faire dans ce sens. Cependant on ne peut s'empêcher de remarquer combien est grande la différence à combler, en regard des bénéfices espérés de ces perfectionnements. D'après les nombres donnés par M. Chance, on peut évaluer à 1,600 francs environ le bénéfice résultant de l'emploi du procédé Schaffner et Helbig, et appliqué à une production de 200 tonnes de sel de soude (300 tonnes de sulfate); ce bénéfice ne représente que 8 francs par tonne de sel de soude, alors que sur le continent, par exemple, l'arrivée sur le marché des sels de soude à l'ammoniaque en a fait tomber le prix de plus de 50 francs par tonne. Et même, en supposant qu'on arrive à obtenir du soufre par ce procédé, au lieu de conduire les gaz dans des chambres de plomb, on serait encore très loin de combler cette lacune, car le bénéfice de l'opération ne serait augmenté que d'environ 5,000 francs, et ne représenterait encore que 34 francs par tonne (pour atteindre cette somme, il faut supposer que les frais de fabrication du soufre ne dépasseraient pas les frais de préparation de l'acide sulfureux). Le vrai remède, à côté des économies à réaliser sera l'élévation du prix de l'acide chlorhydrique, élévation qui ne s'est pas fait sentir encore mais qui est certainement réservée à l'avenir, car le développement des fabriques de soude à l'ammoniaque a complètement arrêté celui des fabriques au procédé Leblanc, et cependant les besoins de la consommation d'acide chlorhydrique et de composés chlorés vont sans cesse en augmentant. Il arrivera un moment où l'équilibre se rétablira nécessairement, et la hausse du prix de l'acide chlorhydrique en sera la conséquence. Or, une hausse de 1 franc seulement par 100 kilogrammes d'acide équivaudra à une diminution du prix de revient du sel de soude de 20 francs par tonne.

II. De l'emploi des boues calcaires du procédé Schaffner et Helbig pour la fabrication de la soude brute (1); par M. BROCK.

M. Brock communique le résultat des expériences qu'il a faites avec une vingtaine de tonnes de boues calcaires dans un four tournant.

(1) *Journal of the Society of chemical Industry*; mai, 211.

Ces boues renfermaient 35 0/0 d'eau, et la matière sèche contenait 76 0/0 de carbonate de calcium. Huit à neuf charges ont été faites avec cette matière dans le four à revolver. Le mélange qui a donné les meilleurs résultats était composé de :

Sulfate de sodium	100
Boue calcaire	200
Houille	40.3

La soude brute obtenue renfermait :

Na ² O	24.30 %	} sur 25 Na ² O
Na ² SO ⁴	1.20	
NaCl	2.88	
Na ² S	0.55	

La dissolution obtenue en grand a donné à l'analyse :

Na ² O	183.83	par litre	} sur 25 Na ² O
NaHO	5.31		
Na ² S	0.61		
Na ² SO ⁴	2.16		
NaCl	2.18		
Ferrocyanure	0.41	sur 100 Na ² O	

La quantité de chlorure de sodium est énorme ; elle provient, sans aucun doute, du lavage imparfait des boues. L'opération avait duré 2 heures $\frac{3}{4}$ dans le four tournant, tandis qu'en employant du calcaire sec, il ne faut que 2 heures.

Même sujet, par M. Hurter (1).

Les expériences sur les boues calcaires fournies par M. Chance ont été entreprises dans un four tournant ayant 10 pieds de diamètre et 15 $\frac{1}{2}$ de longueur (3^m,30 sur 4^m,70). Les boues renfermaient 42.87 0/0 d'eau ; l'introduction d'une substance aussi humide dans le sulfate de sodium en fusion pouvant présenter des dangers, la matière a été préalablement soumise à une dessiccation partielle. Dans ces conditions, elle renfermait de 60 à 63 0/0 de carbonate de calcium. Le premier mélange employé renfermait 60 de boues, 37 de sulfate et 18 de houille ; une deuxième opération fut faite dans les mêmes conditions que la première. Dans la troisième, on employa 80 de boues, 46 de sulfate et 18.5 de houille ; enfin, dans la suivante, les proportions furent portées à 80 de boues, 40 de sulfate et 16.5 de houille. Le four était trop

(1) *Journal of the Society of chemical Industry* ; mai 1883, p. 211.

plein pour qu'il fût possible d'y décomposer les quantités ordinaires de sulfate dans le temps voulu. L'analyse de la soude brute obtenue a donné :

	Na ² O pour cent	Na ² SO ⁴ après oxydation	NaCl
1 } . . .	24.3	2.12	4.08
2 } . . .		sur 25	sur 25
3	24.0	2.13	3.64
		Na ² O	Na ² O
4	24.2	2.36	3.88

Les résidus provenant de la lixiviation des quatre opérations renfermaient, à l'état sec, de 0.73 (n° 4) à 1.77 0/0 (n° 1) de soude et de 23.4 (n° 4) à 33.4 (n° 2) de sulfure de calcium, tandis que les marcs ordinaires de M. Brock renferment 40 0/0 de sulfure de calcium et 1.5 0/0 de soude. Les liquides renfermaient (1) :

	grammes	Liquides de la soude brute ordinaire
Na ² O.	165.20 par litre	18.5
NaHO	26.8	17.6
Na ² S.	3.08	2
après oxydation Na ² SO ⁴	9.76	0/0 6.60
		Na ² O
NaCl.	19.72	7.04
Ferrocyanure. . .	0.61	0.3 à 0.6

M. Mactear estime qu'il sera possible de pousser beaucoup plus loin les lavages de ces boues. Il cite comme exemple celui du carbonate de manganèse dans le procédé Dunlep. En employant de l'eau chaude, on parvient à enlever complètement le chlorure de calcium. Dans les observations qu'il a présentées à l'*University college* de Liverpool, à propos de la communication de M. Chance, M. Mactear a fait remarquer que le fabricant de soude ne peut pas compter sur un grand avantage dans la préparation du soufre pur, parce que le marché de cette substance est assez limité, à moins de l'expédier à de grandes distances. Il pense que le procédé Schaffner et Helbig est condamné à ne produire que de l'acide sulfurique.

(1) Il est vraiment regrettable de voir les nombres calculés tantôt sur le liquide, tantôt sur 25 de Na²O, tantôt sur 100 Na²O. Les chimistes devraient toujours tendre vers une unité de mesure.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les composés isonitrosés; par M. Victor MEYER (1).

L'auteur a précédemment développé une série de considérations, d'où il ressort que les corps isonitrosés renferment un groupe = Az-OH. Il ajoute aujourd'hui un fait de plus à l'appui de cette manière de voir. La benzylhydroxylamine $C^7H^7AzH^3O$, obtenue dans le dédoublement du benzylacétoxime par les acides, se transforme sous l'action de l'acide iodhydrique en ammoniacque et alcool benzylique; on est donc forcément amené à représenter la benzylhydroxylamine par la formule $H^3 = Az-OC^7H^7$, et par suite la benzylacétoxime par cette autre $(CH^3)^2 = C = Az-OC^7H^7$.

L'auteur ajoute en terminant que l'on obtient des dérivés isonitrosés toutes les fois que l'on fait réagir l'hydroxylamine sur des corps qui renferment un groupe carbonyle et qu'au contraire, l'hydroxylamine ne réagit jamais sur les corps qui renferment un atome d'oxygène uni à la fois à deux atomes de carbone (comme l'oxyde d'éthylène, l'acide glycidique, etc.). Cette réaction doit donc pouvoir servir à son tour à décider dans bien des cas si un atome d'oxygène dont on ignore la fonction fait partie d'un groupe carbonyle ou s'il est au contraire fixé sur deux atomes de carbone différents.

AD. F.

Sur l'oxydation du durol et sur l'acide dinitrodurylique;
par M. Rod. GISMANN (2).

Le *durol*, que l'auteur a préparé suivant le procédé de M. Janasch (t. 33, p. 374), fond d'après lui à 80° et distille à 191-192°. L'oxydation *énergique* de ce carbure (tétraméthylbenzine) ne porte jamais que sur un groupe méthyle, en même temps qu'il y a destruction complète d'une grande partie du carbure. Celui-ci est complètement brûlé avec formation d'eau, de CO^2 et d'acide acétique lorsqu'on le traite par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate. Mais si on fait agir une quantité calculée d'acide

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 167.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 216, p. 200 à 211.

chromique sur le durol, en solution acétique, on obtient l'*acide durylique*, $C^6H^2(CH^3)^3CO^2H$, déjà décrit par M. Jannasch (t. 15, p. 133) sous le nom d'*acide cumylique*. Le *sel de baryum* de cet acide $(C^{10}H^{11}O^2)^2Ba + 7H^2O$ cristallise en tables ou en prismes limpides efflorescents. Le *sel de calcium* $(C^{10}H^{11}O^2)^2Ca + 2H^2O$ cristallise subitement en prismes compactes lorsqu'on évapore sa solution à chaud, jusqu'à une certaine concentration.

Il ne se forme pas d'*acide cumidique* $C^{10}H^{10}O^4$ (t. 15, p. 275), lorsqu'on oxyde le durol par l'acide chromique.

Acide dinitrodurylique. — Cet acide se produit lorsqu'on dissout le durol dans l'acide azotique concentré et se précipite lorsqu'on étend d'eau. On le débarrasse d'un peu d'acide durylique et d'un autre corps jaunâtre, facilement fusible en distillant le produit brut avec de l'eau. L'acide dinitrodurylique reste dans la cornue et cristallise par le refroidissement. Il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, l'éther, le chloroforme, la benzine. Il se dépose par le refroidissement de sa solution dans l'alcool faible en beaux cristaux, qui s'effleurissent rapidement et se transforment en une poudre amorphe jaunâtre. Il fond à 205° . Le *sel de calcium* $[C^6(AzO^2)^2(CH^3)^3CO^2]^2Ca + 3H^2O$ cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau froide; il fait explosion lorsqu'on le chauffe.

Le *sel de baryum* $(C^{10}H^9(AzO^2)^2O^2)^2Ba + 3H^2O$ cristallise en aiguilles soyeuses, couleur fleur de pêcher, assez solubles dans l'eau.

Bromodurol $C^6HBr(CH^3)^4$. — Il se forme en même temps que le dibromodurol lorsqu'on traite la solution acétique du durol par le brome, à 0° . Il distille facilement avec la vapeur d'eau, ce qui permet de le séparer du dibromodurol beaucoup moins volatil. Il cristallise dans l'alcool chaud en lamelles nacrées, fusibles à 61° , peu solubles dans l'alcool froid. ED. W.

Nouveau mode de formation de l'amylobenzine ;

par M. F.-W. DAFERT (1).

On fait réagir le phénylchloroforme $C^6H^3CCl^3$ sur du zinc-éthyle dilué dans de la benzine et refroidi à 0° ; la réaction terminée, on traite le produit par l'eau et l'acide chlorhydrique, on recueille le liquide huileux surnageant et on le distille : il passe à $170-180^\circ$ un corps qui renferme encore du chlore. Ce corps est

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 153

alors chauffé à 200-250° avec du sodium, puis distillé de nouveau après ce traitement : on recueille finalement à 178-182° de l'amylobenzine sensiblement pure.

AD. F.

Sur quelques amines aromatiques ; par M. Ernest LOUIS (1).

L'auteur a étudié l'action des alcools propylique, isopropylique et isobutylique sur l'aniline en présence du chlorure de zinc.

Amidopropylbenzine $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \swarrow C^3H^7(1) \\ \searrow AzH^3(4) \end{smallmatrix}$. — On chauffe à 260° pendant 7-8 heures, des quantités équimoléculaires d'aniline, d'alcool propylique et de chlorure de zinc. A l'ouverture des tubes, il se dégage d'assez grandes quantités d'un gaz qui brûle avec une flamme éclatante. On traite le produit de la réaction par l'acide chlorhydrique étendu, qui le dissout presque totalement.

On additionne la liqueur d'ammoniaque et on la traite par l'éther qui dissout la base mise en liberté. La dissolution étherée est soumise à la distillation fractionnée. On recueille ce qui passe entre 215-240°. Le corps ainsi obtenu est purifié par cristallisation du sulfate, qui est peu soluble dans l'eau. Le sulfate, décomposé par l'ammoniaque, fournit la base à l'état de pureté. L'amidopropylbenzine forme un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique agréable. Elle est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le sulfate cristallise en lamelles, solubles dans l'alcool chaud, peu solubles dans l'éther.

L'oxalate est cristallin, soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide.

Le dérivé acétylé, $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \swarrow C^3H^7 \\ \searrow AzH.C^2H^3O \end{smallmatrix}$, cristallise dans l'alcool en lamelles blanches, douées d'un éclat vitreux, fusible à 87°.

Le dérivé benzoylé forme des lamelles, fusibles à 115°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Propyl-amidopropylbenzine $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \swarrow C^3H^7(1) \\ \searrow AzH.C^3H^7(4) \end{smallmatrix}$. — Cette base est contenue dans la fraction qui bout de 250 à 290°. Par plusieurs distillations fractionnées, on parvient à isoler une huile qui bout de 258-260° et qui est constituée par l'amine secondaire.

Les sels ne cristallisent pas. L'acide picrique produit dans la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 105.

dissolution étherée de la base un précipité jaune, formé d'une poudre grossière.

Propyl-phénol $C^6H^4(C^3H^7)(HO)$. — Lorsqu'on transforme l'amidopropylbenzine en dérivé diazoïque, et qu'on soumet ce dernier à l'ébullition avec l'eau, il se forme le phénol correspondant. On le purifie par distillation dans un courant de vapeur d'eau.

Le propyl-phénol est liquide, doué d'une odeur aromatique agréable. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il bout à 227-228°.

Propylbenzine iodée $C^6H^4(C^3H^7)I$. — On dissout de l'amidopropylbenzine dans son poids d'acide chlorhydrique concentré. On dilue fortement avec l'eau et on ajoute la quantité théorique de nitrite de sodium et un excès d'acide iodhydrique. Au bout de quelque temps, la réaction commence; il se dégage de l'azote; on laisse reposer pendant un temps assez long et on achève la réaction en soumettant le liquide à l'ébullition. Le dérivé iodé se sépare sous la forme d'une huile brune, qu'on purifie par distillation dans un courant de vapeur d'eau.

La propylbenzine iodée forme un liquide incolore, qui brunit rapidement à la lumière; elle bout à 250°. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, relativement peu soluble dans l'alcool.

La propylbenzine iodée, oxydée par l'acide chromique en solution acétique, donne un acide qui a été reconnu identique à l'acide para-iodobenzoïque.

Il est donc démontré que l'amidopropylbenzine et ses dérivés appartiennent à la série *para*.

Amido-isopropylbenzine $C^6H^4(C^3H^7)_1(AzH^2)_1$.

On chauffe pendant 8 heures à 230° des quantités équimoléculaires d'aniline, d'alcool isopropylique et de chlorure de zinc.

Il se forme un mélange de la base secondaire et de l'amine primaire, que l'on sépare comme pour les dérivés propyliques correspondants en passant par le sulfate.

L'amido-isopropylbenzine se présente sous forme d'une huile incolore, qui bout à 216-218°. On en obtient 25 0/0 du poids de l'aniline employée.

Le sulfate cristallise en lamelles douées d'un éclat vitreux, moins solubles que le sulfate d'amido-propylbenzine.

L'oxalate est soluble dans l'eau chaude.

Le dérivé *benzoylé* $C^6H^4(C^3H^7)(AzH.CO.C^6H^5)$ forme des lamelles blanches, fusibles à 114-115°.

La *base secondaire* est contenue dans la portion bouillant de 245 à 250°. Sa dissolution étherée est précipitée par l'acide picrique.

Isopropylbenzine iodée $C^6H^4(C^3H^7)I$. — Ce corps se prépare comme le dérivé propylique correspondant. Il forme une huile brunissant rapidement à la lumière, qui bout à 234°.

Par oxydation, on obtient l'acide p-iodobenzoïque.

L'acide nitrique concentré agit énergiquement sur l'isopropylbenzine iodée avec dégagement de ; vapeurs nitreuses il est sans action sur le dérivé propylique normal.

En chauffant un mélange d'aniline, d'alcool isobutylique et d'un corps déshydratant (P^2O^5 ou $ZnCl^2$), l'auteur a obtenu une base primaire, identique au corps obtenu par M. Studer en chauffant du chlorhydrate d'aniline avec de l'alcool isobutylique.

G. DE B.

Dérivés diazoïques de la tribromaniline symétrique ;
par M. H. SILBERSTEIN (1).

Nitrate de tribromodiazobenzol. $C^6H^2Br^3Az^2AzO^3$. — Une solution alcoolique de tribromaniline est additionnée d'un excès d'acide nitrique de densité 1,34 puis soumise à l'action d'un courant rapide d'acide azoteux : l'addition d'éther au produit précipite des lamelles brillantes d'un jaune clair assez solubles dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique, peu solubles dans l'alcool, presque insolubles dans l'éther, la benzine et le chloroforme ; ce corps détone à 85° ; il se décompose avec dégagement d'azote par l'action de la soude, de l'ammoniaque, du sulfure d'ammonium, du cyanure de potassium ; chauffé avec de l'alcool ou de l'acide acétique, il donne de la tribromobenzine symétrique, de l'azote et de l'acide nitrique.

Lorsqu'on chauffe à 40° du nitrate de tribromodiazobenzol avec de la benzine, il se dégage de l'azote et il se dépose un corps amorphe, qui, lavé à l'éther et traité par l'eau se transforme en cristaux jaunes constituant un *dibromodiazophénol* $C^6H^2Br^2Az^2O$; les eaux-mères renferment du tétrabromobenzol fusible à 98° et de la nitrobenzine. Ce dibromodiazophénol détone à 142° ; il est presque insoluble dans l'eau froide, très soluble

(1) *Journal für praktische Chemie* t. 37, p. 98-126.

dans l'alcool et dans l'alcool amylique, peu soluble dans l'éther et le chloroforme; il présente des propriétés basiques faibles et fournit dessels instables; par l'ébullition avec les acides, il donne du tribromophénol; oxydé au moyen du mélange chromique, il fournit de la bromoquinone; réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il se convertit en chlorhydrate de dibromamidophénol et en ammoniac.

Sulfate de tribromodiazobenzol. On l'obtient en ajoutant de l'acide sulfurique concentré à une solution aqueuse du nitrate, et en précipitant par l'éther: il se présente en prismes incolores assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et l'acide acétique, insolubles dans l'éther et dans la benzine. L'alcool le décompose, lentement à froid, rapidement à chaud, en tribromobenzine; l'ébullition avec la benzine ne l'altère pas.

Nitrate de tribromodiazobenzol et acide chlorhydrique. Le nitrate de tribromodiazobenzol est très soluble dans l'acide chlorhydrique concentré; si l'on chauffe la solution, elle laisse déposer des cristaux d'un jaune clair qui sont le *chloroperbromure de tribromodiazobenzol* $C^6H^2Br^3Az^2Cl.Br^2$. Ce corps fond à 60-70° et détone à 100°; l'ébullition avec l'acide acétique le décompose en brome, azote et tribromochlorobenzine fusible à 80°. Traité par l'ammoniac dilué, il se convertit en *tribromodiazobenzolimide* $C^6H^2Br^3Az^3$, aiguilles incolores, fusibles à 59°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool chaud, l'éther et le chloroforme.

Nitrate de tribromodiazobenzol et acide bromhydrique. Si l'on traite par l'acide bromhydrique concentré une solution aqueuse de nitrate de tribromodiazobenzol, on obtient un précipité de bromure correspondant $C^6H^2Br^3Az^2.Br$, en lamelles orthorhombiques d'un jaune d'or, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé avec de la benzine ou de l'acide acétique, ce corps se dédouble en azote et tétrabromobenzine fusible à 98°5.

Nitrate de tribromodiazobenzol et acide iodhydrique. L'acide iodhydrique décompose le nitrate de tribromodiazobenzol avec dégagement d'azote, dépôt d'iode, et précipitation de *tribromoiodobenzine* $C^6H^2Br^3I$. Ce corps se présente en aiguilles incolores, fusibles à 103°5, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool chaud, l'éther, le chloroforme, la benzine.

Hexabromodiazoamidobenzol. $C^6H^2Br^3Az^2.AzH.C^6H^2Br^3$. Ce corps se dépose lorsqu'on fait passer un courant lent d'acide nitreux

dans une solution alcoolique refroidie de tribromaniline ; il se présente en aiguilles incolores, fusibles à 158° avec décomposition partielle, insolubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther, assez solubles dans le chloroforme et dans la benzine chaude. L'ébullition avec les acides le décompose avec dégagement d'azote.

Tribromodiazobenzol. $C^6H^2Br^3Az^2AzHC^6H^5$. — A une solution alcoolique de 2 mol. d'aniline on ajoute une mol. de nitrate de tribromodiazobenzol : il se dépose des cristaux jaunes appartenant au système triclinique ; ce corps fond à 104° ; il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool chaud, la benzine, l'éther ; l'ébullition avec l'acide acétique le décompose avec formation de tribromaniline.

Diméthylamidoazotribromobenzol. $C^6H^2Br^3Az^2C^6H^4Az(CH^3)^2$. On l'obtient, en ajoutant du nitrate de tribromodiazobenzol à une solution alcoolique de diméthylaniline, sous la forme de belles lamelles rouges, fusibles à 161° , insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool chaud, très solubles dans l'acide acétique chaud : ce corps fonctionne comme base et forme un chlorhydrate bien cristallisé.

Méthylphénylamidoazotribromobenzol. $C^6H^2Br^3AzC^6H^6Az(CH^3)C^6H^5$. On le prépare au moyen du nitrate de tribromodiazobenzol et de la méthylidiphénylamine ; il se présente en grandes lamelles rougeâtres, fusibles à 138° , insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool chaud, assez solubles dans l'acide acétique chaud ; ce corps ne présente pas de propriétés basiques ; il est insoluble dans l'acide chlorhydrique.

AD. F.

Sur l'oxydation des nitrotoluènes au moyen du ferricyanure de potassium ; par M. Z.-A. NOYES (1).

L'auteur a reconnu que l'oxydation de l'orthonitrotoluène et du paranitrotoluène au moyen de ferricyanure de potassium fournit les mêmes produits que lorsqu'on emploie le permanganate de potassium en solution alcaline.

On chauffe pendant 2 ou 3 heures 2 grammes de nitrotoluène avec une dissolution de 50 grammes de ferricyanure de potassium et de 23 grammes de potasse caustique dans 200 grammes d'eau. Le nitrotoluène non oxydé est séparé par distillation dans un courant de vapeur d'eau ; la liqueur filtrée est ensuite acidifiée par l'acide

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 52.

chlorhydrique et épuisée par l'éther. On obtient ainsi, avec l'orthonitrotoluène bouillant à 221-229°, qui contient toujours du paranitrotoluène deux acides qu'on peut séparer en profitant de l'inégale solubilité de leurs sels de baryum dans l'eau. L'un, l'acide *para-nitrobenzoïque* fond à 240°; son sel de baryum, très peu soluble dans l'eau, cristallise en prismes jaunâtres contenant 5 H²O; Cet acide est également fourni par l'oxydation du paranitrotoluène.

L'autre est l'acide *orthonitrobenzoïque*, qui fond à 146°; il est beaucoup plus soluble dans l'eau que le premier; il se dissout dans la potasse avec une coloration jaune intense; son sel de baryum cristallise en aiguilles orangées rayonnées; il contient 3 H²O.

A. F. B.

Sur les produits de décomposition des anhydrides salicyliques par la distillation; par M. G. GOLDSCHMIEDT (1).

L'acide trisalicyclosalicylique de Kraut soumis à la distillation sèche a fourni un liquide huileux jaune d'où l'on a pu extraire : un corps fusible à 172-173°, ayant pour formule C¹³H⁸O² et qui paraît identique avec le produit obtenu par Richter dans l'action de l'oxychlorure de phosphore sur le salicylate basique de sodium (Voyez t. 36, p. 498), du phénol, de l'acide salicylique.

Le tétrasalicylide de Schiff a donné les mêmes résultats. Il en a été de même du produit obtenu par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur le salicylate neutre de sodium en suivant les indications de Gerhardt.

AD. F.

Sur les amido-phénols; par M. F. KALCKHOFF (2)

En traitant 2 p. de cyanate de potassium avec 3 p. de chlorhydrate d'ortho-amidophénol, on obtient facilement l'*orthoxyphényl-urée* $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzH} \cdot \text{C}^6\text{H}^4\text{OH} \\ \text{AzH} \end{smallmatrix}$.

Ce corps cristallise en prismes blancs, fusibles à 154° en se décomposant.

On obtient la paroxyphénylsulfo-urée en exposant au bain-marie des dissolutions de chlorhydrate de paramidophénol et de sulfocyanate de potassium; on reprend par un peu d'eau qui enlève les sels inorganiques et on fait cristalliser le résidu dans l'eau ou l'alcool bouillants. On obtient de magnifiques tables rougeâtres, fusibles à 214° en se décomposant.

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 121.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 374.

L'aniline les décompose à chaud avec formation de $H^2S, Az H^3$, amidophénol et thiocarbanilide: On obtient la *paroxyphénylurée* comme le dérivé ortho correspondant. Elle forme des aiguilles ou des tables incolores, fusibles à 168° .

Lorsqu'on chauffe un mélange de chlorhydrate de para-amidophénol, d'hydrate de sodium et de phényl-sénévol en solution alcoolique, on obtient une sulfo-urée disubstituée, la *monoparoxithiocarbanilide* $CS \begin{cases} AzH.C^6H^4OH. \\ AzH.C^6H^5. \end{cases}$

On sépare par filtration du chlorure de sodium formé et on précipite l'urée par l'eau. On l'obtient pure par cristallisation. Elle forme des cristaux fusibles à 162° , solubles dans l'alcool, peu solubles dans la benzine et dans l'eau. g. de B.

Etude sur les éthers éthyléniques des nitrophénols et des acides oxybenzoïques; par M. Ed. WAGNER (1).

Éther éthylène-diorthoamidophénylique $C^2H^4(OC^6H^4AzH^2)^2$. — En chauffant à 140° en tubes scellés 2 mol. d'orthonitrophénate de sodium avec une mol. de bromure d'éthylène, on obtient l'éther éthylène-diorthonitrophénylique en petits prismes fusibles à 163° : réduit à chaud par l'étain et l'acide chlorhydrique, ce corps se convertit en un dérivé amidé. La base ainsi obtenue se présente en lamelles orthorhombiques, douées d'un éclat vitreux, fusibles à 128° , insolubles dans l'eau froide, très solubles dans l'éther, le chloroforme, l'alcool et la benzine. Le *chlorhydrate*



est en aiguilles brillantes qui se décomposent avec sublimation partielle à $110-150^\circ$; le *nitrate* forme des lamelles brillantes qui se colorent rapidement en gris foncé; le *sulfate* constitue des lamelles nacrées qui brunissent en peu de temps; l'*oxalate* se présente en aiguilles groupées en étoiles qui ne tardent pas à rougir.

L'acide acétique, le chlorure d'acétyle et surtout l'anhydride acétique réagissent sur la base pour fournir un dérivé diacétylé, *éther diacétyléthylène-diorthoamidophénylique*



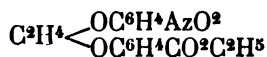
qui cristallise dans l'aniline chaude en petites aiguilles fusibles à 226° .

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. 27, p. 199-231.

Éther éthylène-diparamidophénylique. — On prépare d'abord l'éther éthylène-diparanitrophénylique, fusible à 143°, en opérant comme pour le dérivé ortho, et on le réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique. La base se présente en petites aiguilles fusibles à 168-172°, qui se colorent rapidement à l'air en brun-rougeâtre: elle est très soluble dans la benzine chaude, peu soluble dans l'éther et dans le chloroforme, insoluble dans l'eau chaude. Oxydé par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, elle donne entre autres produits de la quinone. Le *chlorhydrate* cristallise en aiguilles anhydres rayonnées, qui se décomposent à 150° avec dégagement d'acide chlorhydrique; le *sulfate* est en petites aiguilles peu solubles dans l'eau; le *nitrate* forme des aiguilles courtes, très solubles dans l'eau, qui brunissent rapidement; l'*oxalate* est une poudre cristalline peu soluble.

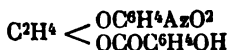
Éther éthylène-dimétamidophénylique. — C'est le produit obtenu en réduisant à chaud par l'étain et l'acide chlorhydrique l'éther éthylène-dimétanitrophénylique, fusible à 139°. Il cristallise en prismes rougeâtres, fusibles à 135°, peu solubles dans l'eau chaude et dans l'éther, assez solubles dans la benzine et l'alcool chauds. Le *chlorhydrate* est en aiguilles incolores, très solubles, à éclat vitreux; le *sulfate* forme de longs prismes brunâtres; le *nitrate* se présente en lamelles soyeuses qui rougissent rapidement; l'oxalate constitue de petits cristaux brunâtres.

Éther éthylène - orthonitrophénol-orthoxybenzoïque



Ce corps prend naissance par l'action de l'éther brométhylène-orthonitrophénylique (voy. t. 37, p. 256) sur le salicylate d'éthyle en présence de potasse caustique et d'alcool absolu à 130°: purifié par cristallisations dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique, la benzine, il se présente en aiguilles jaunes microscopiques, fusibles vers 100°, insolubles dans l'eau.

Chauffé à 150-160° avec de l'acide chlorhydrique, cet éther donne par saponification l'acide correspondant, qui cristallise en longues aiguilles jaunes, très solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, insolubles dans l'eau froide, fusibles à 142-148°: les sels sont mal cristallisés.

Éther salicylo-éthylène-orthonitrophénylique :

Il se forme en même temps que le précédent et peut en être séparé par cristallisation : il se présente en lamelles fusibles à 106°, très solubles dans l'alcool, la benzine, l'acide acétique, peu solubles dans l'éther. Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il donne de l'éther oxyéthylène-orthoamidophénylique (voy. t. 37, p. 257). Sous l'action de l'anhydride acétique à 130-140°, il fournit un dérivé monoacétylé fusible à 80°.

Acide éthylène-orthoamidophénol-orthoxybenzoïque : On l'obtient en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique le dérivé nitré correspondant : il forme des prismes soyeux et incolores fusibles à 110°. Le chlorhydrate $C^2H^4 < \begin{array}{l} OC^6H^4AzH^4HCL \\ OC^6H^4CO^2H \end{array}$ est en petites aiguilles fusibles à 177° qui brunissent rapidement à l'air.

Éther éthylène-paranitrophénol-orthoxybenzoïque. — On l'obtient par l'action de l'éther brométhylène-paranitrophénylique (t. 37, p. 258) sur une solution alcoolique de potassium-salicylate d'éthyle : il forme de longues aiguilles fusibles à 81°. L'acide correspondant est en grandes aiguilles incolores fusibles à 132°, très solubles dans l'alcool chaud, l'éther, le chloroforme, insolubles dans l'eau froide.

Éther salicylo-éthylène-paranitrophénylique. — Il se forme en même temps que le précédent et peut en être séparé par cristallisation : il se présente en aiguilles microscopiques fusibles à 131°.

Éther éthylène-orthonitrophénol-paraoxybenzoïque. — On l'obtient au moyen de l'éther brométhylène-orthophénylique et du potassium-paroxybenzoate d'éthyle. Il constitue des lamelles d'un jaune clair, fusibles à 103°, très solubles dans l'alcool, le chloroforme, la benzine.

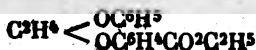
L'acide correspondant est en aiguilles brillantes fusibles à 205-207°, peu solubles dans l'alcool.

Acide éthylène-orthoamidophénol-paraoxybenzoïque. — Grandes aiguilles fusibles à 85°, obtenues par la réduction du dérivé nitré correspondant au moyen de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'étain.

Éther éthylène-paranitrophénol-paraoxybenzoïque. — On le prépare au moyen de l'éther brométhylène paranitrophénylique

et du potassium-paroxybenzoate d'éthyle : il se présente en aiguilles microscopiques, fusibles à 131°, très solubles dans l'alcool chaud, la benzine, l'acide acétique, peu solubles dans l'éther et l'alcool froid, insolubles dans l'eau. L'acide correspondant est peu soluble dans l'alcool chaud et cristallise dans ce liquide en paillettes jaunes fusibles à 218°. L'acide acétique et la poudre de zinc le transforment en un dérivé amidé extrêmement instable.

Ether éthylène-phénol-paraoxybenzoïque :



On l'obtient en chauffant au réfrigérant ascendant un mélange d'éther brométhylénephényle (t. 37, p. 255) et de potassium-paroxybenzoate d'éthyle en solution alcoolique. Il se présente en lamelles fusibles à 81°.

L'acide correspondant cristallise en longues aiguilles fusibles à 196°, solubles dans l'alcool chaud, peu solubles dans la benzine et le chloroforme, insolubles dans l'eau. AD, F.

Produits de la distillation du paroxybenzoate de calcium ;
par M. G. GOLDSCHMIEDT (1).

L'auteur avait antérieurement annoncé que la distillation du paroxybenzoate de calcium fournit, entre autres produits, un corps fusible à 99°, doué d'une odeur analogue à celle de l'oxyde de diphénylène (voy. t. 38, p. 239). Il a repris cette étude sur de plus grandes quantités de matière, et reconnu que le produit en question peut être séparé par l'alcool bouillant ou par l'action ménagée de la chaleur en deux corps : l'un, très soluble dans l'alcool bouillant et sublimable à 100°, est de l'oxyde de diphénylène, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}$, fusible à 83-84° ; l'autre, peu soluble dans l'alcool bouillant et sublimable à une température plus élevée que le précédent, fond à 172-173°, et a pour formule $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}^2$. C'est de l'oxyde de carbonyldiphénylène. AD, F.

Sur les dérivés diazoïques du cyanure de nitrobenzyle ;
par M. W. H. PERKIN (2).

Lorsqu'on additionne une dissolution de cyanure de nitrobenzyle dans la potasse alcoolique, de chlorure de diazobenzine, la couleur rouge de la dissolution vire au jaune, et il se forme un

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 127.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 18, p. 340.

précipité brun. On filtre et on purifie le produit par des cristallisations répétées dans l'alcool et dans l'acide acétique cristallisable. On obtient ainsi de belles aiguilles orangées, fusibles à 201-202°, dont la formule est $C^{14}H^{10}Az^4O^2$. Ce corps est probablement le nitrile de l'acide *nitrophényl-diazobenzine-acétique* $C^6H^4(AzO^2).CH(Az=Az.C^6H^5).CAz$.

Il se dissout dans l'alcool ; par addition de potasse, on remarque une belle coloration violette, qui disparaît par l'addition d'acide.

G. DE B.

Présence de la coniférine dans les tissus lignifiés de la betterave ;
par M. O. von LIPPMANN (1).

Des betteraves fortement lignifiées, mais encore riches en sucre, ont été divisées en petits morceaux, et ceux-ci épuisés complètement d'abord par l'alcool absolu bouillant, puis par l'eau froide, liquides qui ne dissolvent pas la coniférine. Le résidu fut ensuite traité par l'eau bouillante jusqu'à commencement de désagrégation. A ce moment, on exprime le marc, on filtre le liquide, et on chasse la majeure partie de l'eau par l'évaporation. Le liquide est ensuite traité avec précaution par le sous-acétate de plomb, puis par le sous-acétate de plomb ammoniacal, qui ne précipitent pas la coniférine : la liqueur ainsi purifiée est privée du plomb par l'acide carbonique, puis évaporée à consistance sirupeuse. Le sirop ainsi obtenu ne cristallise pas spontanément quand on l'abandonne dans l'air sec, mais il se prend au contact d'une trace de coniférine en une masse cristallisée, qui, purifiée par une cristallisation, présente la composition et toutes les propriétés de la coniférine.

AD. F.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 44.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 22 JUIN 1883.

Présidence de M. LAUTH.

La Société reçoit :

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, t. II (n° 3).

Est nommé membre résident M. le Dr S.-H. MARCUS ; est proposé pour devenir membre non résident, M. WALTHERÉ SPRING, professeur à l'université de Liège, présenté par MM. OECHSNER et SANSON.

M. le président communique à la Société une lettre du secrétaire de l'Association française pour l'avancement des sciences, demandant à la Société chimique de nommer un délégué chargé de la représenter au Congrès de Rouen.

M. le président annonce ensuite que le premier dîner de la Société chimique a eu lieu le 15 juin. Il espère que la prochaine réunion qui doit avoir lieu en novembre rencontrera encore plus de succès que la première.

MM. FRIEDEL, CRAFTS et VINCENT ont obtenu comme produits secondaires, dans l'action du chloroforme sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, du phénylanthracène et de l'anthracène.

M. FRIEDEL présente, de la part de M. VINCENT, une note relative à l'action du chlorure de méthyle sur le phénate sodique et sur d'autres composés analogues à haute température ; et de la part de M. COMBES, un mémoire traitant de la réaction de l'ammoniaque gazeuse sur l'aldéhyde crotonique en solution dans l'éther absolu. M. COMBES a obtenu une base oxygénée d'après la réaction : $2 (C^4H^6O) + 2 AzH^3 = C^8H^{16}Az^2O + H^2O$.

M. DE FORCRAND présente à la Société un glycolate de soude bibasique ; ce composé est hydraté. L'étude thermique prouve que c'est cette particularité qui permet de l'obtenir directement

L'aniline les décompose à chaud avec formation de $H^2S, Az H^3$, amidophénol et thiocarbanilide: On obtient la *paroxyphénylurée* comme le dérivé ortho correspondant. Elle forme des aiguilles ou des tables incolores, fusibles à 168° .

Lorsqu'on chauffe un mélange de chlorhydrate de para-amidophénol, d'hydrate de sodium et de phényl-sénévol en solution alcoolique, on obtient une sulfo-urée disubstituée, la *monoparoxylthiocarbanilide* $CS \begin{cases} AzH.C^6H^4OH. \\ AzH.C^6H^5. \end{cases}$

On sépare par filtration du chlorure de sodium formé et on précipite l'urée par l'eau. On l'obtient pure par cristallisation. Elle forme des cristaux fusibles à 162° , solubles dans l'alcool, peu solubles dans la benzine et dans l'eau. g. de B.

Etude sur les éthers éthyléniques des nitrophénols et des acides oxybenzoïques ; par M. Ed. WAGNER (1).

Éther éthylène-diorthoamidophénylique $C^2H^4(OC^6H^4AzH^2)^2$. — En chauffant à 140° en tubes scellés 2 mol. d'orthonitrophénate de sodium avec une mol. de bromure d'éthylène, on obtient l'éther éthylène-diorthonitrophénylique en petits prismes fusibles à 163° : réduit à chaud par l'étain et l'acide chlorhydrique, ce corps se convertit en un dérivé amidé. La base ainsi obtenue se présente en lamelles orthorhombiques, douées d'un éclat vitreux, fusibles à 128° , insolubles dans l'eau froide, très solubles dans l'éther, le chloroforme, l'alcool et la benzine. Le *chlorhydrate*



est en aiguilles brillantes qui se décomposent avec sublimation partielle à $110-150^\circ$; le *nitrate* forme des lamelles brillantes qui se colorent rapidement en gris foncé; le *sulfate* constitue des lamelles nacrées qui brunissent en peu de temps; l'*oxalate* se présente en aiguilles groupées en étoiles qui ne tardent pas à rougir.

L'acide acétique, le chlorure d'acétyle et surtout l'anhydride acétique réagissent sur la base pour fournir un dérivé diacétylé, *éther diacétyléthylène-diorthoamidophénylique*



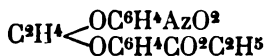
qui cristallise dans l'aniline chaude en petites aiguilles fusibles à 226° .

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. 27, p. 199-231.

Éther éthylène-diparamidophénylique. — On prépare d'abord l'éther éthylène-diparanitrophénylique, fusible à 143°, en opérant comme pour le dérivé ortho, et on le réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique. La base se présente en petites aiguilles fusibles à 168-172°, qui se colorent rapidement à l'air en brun-rougeâtre; elle est très soluble dans la benzine chaude, peu soluble dans l'éther et dans le chloroforme, insoluble dans l'eau chaude. Oxydé par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, elle donne entre autres produits de la quinone. Le *chlorhydrate* cristallise en aiguilles anhydres rayonnées, qui se décomposent à 150° avec dégagement d'acide chlorhydrique; le *sulfate* est en petites aiguilles peu solubles dans l'eau; le *nitrate* forme des aiguilles courtes, très solubles dans l'eau, qui brunissent rapidement; l'*oxalate* est une poudre cristalline peu soluble.

Éther éthylène-dimétamidophénylique. — C'est le produit obtenu en réduisant à chaud par l'étain et l'acide chlorhydrique l'éther éthylène-dimétanitrophénylique, fusible à 139°. Il cristallise en prismes rougeâtres, fusibles à 135°, peu solubles dans l'eau chaude et dans l'éther, assez solubles dans la benzine et l'alcool chauds. Le *chlorhydrate* est en aiguilles incolores, très solubles, à éclat vitreux; le *sulfate* forme de longs prismes brunâtres; le *nitrate* se présente en lamelles soyeuses qui rougissent rapidement; l'*oxalate* constitue de petits cristaux brunâtres.

Éther éthylène - orthonitrophénol-orthoxybenzoïque



Ce corps prend naissance par l'action de l'éther brométhylène-orthonitrophénylique (voy. t. 37, p. 256) sur le salicylate d'éthyle en présence de potasse caustique et d'alcool absolu à 130°: purifié par cristallisations dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique, la benzine, il se présente en aiguilles jaunes microscopiques, fusibles vers 100°, insolubles dans l'eau.

Chauffé à 150-160° avec de l'acide chlorhydrique, cet éther donne par saponification l'acide correspondant, qui cristallise en longues aiguilles jaunes, très solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, insolubles dans l'eau froide, fusibles à 142-148°: les sels sont mal cristallisés.

tellurite. On voit alors se produire d'abord une coloration violette intense qui disparaît ensuite pour reparaitre si on laisse rentrer l'air. Si la solution n'est pas très alcaline, une portion du tellure paraît être éliminée à l'état d'acide tellurhydrique. Il semble donc que le composé violet précède la formation du tellure et soit dû à quelque sous-oxyde. M. Divers, qui a préparé récemment un sous-oxyde, le déclare insoluble dans les lessives alcalines; peut-être n'en est-il plus de même à l'état très divisé où il prend naissance.

Wöhler a préparé certains dérivés méthylés et éthylés du tellure en partant des tellures de méthyle ou d'éthyle, composés malaisés à obtenir. On peut se procurer ces produits avec la plus grande facilité en traitant pendant 48 heures le tellure en poudre par l'iode de méthyle à 80° environ. Il y a addition des deux corps et formation de biiodure de tellure-diméthyle qui permet de préparer sans peine tous les autres dérivés du tellure-diméthyle et, en particulier, d'après Wöhler, le tellure de méthyle lui-même. Les dérivés éthylés pourront sans doute s'obtenir d'une façon analogue.

Il est important de ne pas trop chauffer le mélange, le biiodure de méthyle qui prend naissance se décomposant lentement déjà à 100°, et très rapidement à 120° en donnant de l'iode de tellure.

Sur un produit de l'oxydation de la diéthylbenzine;
par MM. ALLEN et UNDERWOOD.

Nous avons repris l'étude des corps que l'on obtient en faisant agir le chlorure d'éthyle sur la benzine additionnée de chlorure d'aluminium, et nous avons cherché particulièrement à déterminer la constitution des diéthylbenzines qui doivent se trouver dans les produits bouillant entre 175° et 185°. L'hydrocarbure fut transformé en acide sulfo-conjugué, et le sel de baryte, qui était le plus soluble dans l'alcool bouillant, fut retransformé en hydrocarbure en le chauffant en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique à 160°-180°. Cet hydrocarbure distille à 176°-179°. Il donne par oxydation, au moyen du bichromate de potassium dissous dans l'acide sulfurique, un nouvel acide qui a été purifié par la cristallisation de son sel de sodium.

L'acide précipité de son sel, et cristallisé dans l'alcool, prend la forme d'aiguilles blanches qui se subliment sans fondre vers 200°-210°.

L'analyse a donné :

	trouvé :		Théorie pour $C^6H^4 \begin{matrix} < CO^2H \\ & CH^2CO^2H \end{matrix}$
(1) C 59.40	59.73	59.53	59.99
H 4.30	4.29	4.20	4.44

Le sel d'argent a donné 55.11 d'argent, la théorie exige 54.83 0/0.

Cet acide donne, par une oxydation plus prolongée, une petite quantité d'un acide qui paraît être l'acide isophtalique.

L'hydrocarbure, oxydé par le permanganate de potassium, donne un acide dont le sel d'argent a fourni à l'analyse des chiffres correspondant à ceux qu'exige l'isophtalate d'argent.

MM. Friedel et Balsohn ont déjà obtenu, par l'oxydation de la triéthyl-benzine, un acide ayant la formule $C_6H_3 \begin{matrix} CH^2.CO_2H \\ (CO_2H)_2 \end{matrix}$, et il nous paraît probable que l'oxydation de la diéthylbenzine suit une marche analogue pour donner l'acide $C^6H^4 \begin{matrix} < CO^2H \\ & CH^2.CO_2H \end{matrix}$. Mais nous regardons cette communication comme préliminaire, et nous nous proposons de continuer l'étude de cette réaction intéressante pour examiner plus minutieusement les relations chimiques des acides formés.

Note sur la méthode de dosage des phosphates rétrogradés de M. GLADDING (2); par M. MILLOT.

Le dosage des phosphates rétrogradés des superphosphates, c'est-à-dire du phosphate rendu soluble par l'action de l'acide sulfurique, puis redevenu insoluble dans l'eau, ne peut être effectué que par la solubilité de ce phosphate dans un réactif déterminé qui le dissolve sans attaquer sensiblement le phosphate primitif qui a échappé à l'action de l'acide sulfurique.

Les phosphates naturels servant à la fabrication des superphosphates sont tous plus ou moins solubles dans les réactifs employés et, de plus, les phosphates rétrogradés étant, non une espèce chimique définie, mais un mélange de plusieurs phosphates différents, ces phosphates sont plus ou moins solubles dans les dissolvants. Il est donc indispensable, dans ce cas, d'adopter une méthode d'analyse permettant aux chimistes d'arriver à des résultats comparables, ce qui est absolument impossible avec l'emploi de méthodes

(1) Les trois analyses ont été faites sur des préparations différentes.

(2) *Moniteur scientifique* du Dr Quesneville, octobre 1882.

différentes, puisque l'on se trouve en présence d'un dosage ne reposant pas sur des bases absolues comme la solubilité dans l'eau ou dans les acides concentrés.

Il était donc intéressant de comparer la nouvelle méthode de M. Gladding avec celle que nous employons en France, qui consiste à traiter 1 gramme de superphosphate par 40 ou 50 centimètres cubes de citrate d'ammoniaque concentré et très ammoniacal, en laissant en contact 12 à 15 heures.

M. Gladding emploie le citrate d'ammoniaque d'une densité de 107 qu'il rend légèrement ammoniacal. Il prend 100 centimètres cubes pour 1 gramme de matière, place le tout dans un flacon bouché qu'il plonge dans l'eau bouillante; la température intérieure atteint 70°, et, au bout d'une heure, est descendue à 40°. On dose alors le phosphate dissous.

Ce qui a amené M. Gladding à employer cette méthode, c'est qu'il a reconnu que l'oxalate d'ammoniaque dissolvait les phosphates primitifs et ne dissolvait qu'une portion des phosphates rétrogradés, ce qui avait été établi par M. Joulie en 1872, et que le procédé de M. Frésenius (citrate d'ammoniaque neutre, densité 1.09 à 40° pendant 1 heure) ne dissolvait qu'une portion des phosphates rétrogradés, tandis que sa nouvelle méthode en dissolvait beaucoup plus.

M. Gladding s'est assuré que la roche primitive n'était pas sensiblement plus attaquée dans sa méthode que dans la méthode Frésenius.

Dans le cas d'un superphosphate de Novassa, M. Gladding a obtenu :

Acide phosphorique total.....	17
— soluble dans l'eau.....	5
Par la méthode Frésenius.....	6.15
Par la méthode Gladding.	9.85

M. Gladding a pensé que les phosphates de fer et d'alumine n'étaient pas dissous complètement dans la méthode Frésenius, ce que nous avons montré précédemment.

Il a préparé un mélange de phosphates normaux

$\text{PO}_3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{PO}_3\text{Al}_2\text{O}_3$ renfermant 35.62 0/0 de PO_5 .

Par la méthode Frésenius, on dissout.....	13.14 0/0
Par la méthode Gladding.	35.62

Malheureusement, M. Gladding n'indique pas combien le superphosphate de Novassa récemment préparé renfermait d'acide phosphorique soluble, et, par conséquent, il ne peut dire si tout le phosphate rétrogradé a été dissous.

Or, si M. Gladding, dans les essais précédents, avait employé la méthode que nous suivons en France, il aurait vu que les phosphates de fer normaux se dissolvent complètement, et, par conséquent, il eût eu également une dissolution complète dans ce cas.

Nous avons établi que le citrate d'ammoniaque ammoniacal dissout en 12 ou 15 heures à une température de 15 à 20° le phosphate bicalcique, les phosphates acides de fer et d'alumine 2PO^3 , M^2O^3 et 3PO^3 , $2\text{M}^2\text{O}^3$ et les phosphates normaux PO^3 , M^2O^3 , et ne dissout que très faiblement les phosphates basiques 2PO^3 , $3\text{M}^2\text{O}^3$ et PO^3 , $2\text{M}^2\text{O}^3$. Aussi a-t-on des rétrogradations au citrate d'ammoniaque lorsqu'il y a formation de ces composés.

J'ai essayé la méthode de M. Gladding, comparativement à la nôtre, sur des superphosphates bien connus et analysés depuis leur fabrication.

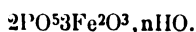
Un superphosphate du lot très ferrugineux et alumineux avait donné une des plus fortes rétrogradations au citrate d'ammoniaque que l'on eût observées.

Après huit jours de fabrication :

Acide phosphorique soluble au citrate	95	0/0 de l'acide phosphorique total
— après trois ans	90,80	0/0 rétrogradation 4,2 0/0
— après cinq ans	86,20	— 8,80 0/0
à la même époque par la méthode Gladding	87,40	— 7,60 0/0

Les résultats sont donc sensiblement comparables par les deux méthodes. La rétrogradation résultant de la formation de phosphates basiques, il était probable que la méthode Gladding ne les dissolvait qu'incomplètement.

On a pris 0^{gr},500 de phosphate de fer de la formule



renfermant 0^{gr},139 d'acide phosphorique.

60 centimètres cubes de citrate d'ammoniaque ammoniacal dissolvent, en 12 heures, 0^{gr},0135 d'acide phosphorique; la même quantité de citrate de 70° à 40°, pendant 1 heure, a dissous 0^{gr},0158.

On voit donc que ces phosphates ne sont pas beaucoup plus

solubles dans le réactif de M. Gladding que dans celui que nous employons. Ce qui revient à dire que, lorsque l'on laisse réagir le réactif pendant plus longtemps à la température de 15° à 20°, on arrive au même résultat qu'en élevant la température.

On n'évite donc pas dans ce procédé les rétrogradations au citrate que nous avons signalées antérieurement.

Sur le glycolate de soude bibasique ;
par M. de FORCRAND (1).

En étudiant la chaleur de formation de divers sels de l'acide glycolique, j'ai précédemment indiqué que l'addition d'un excès de soude à une dissolution du glycolate neutre de soude donnait lieu à un phénomène thermique appréciable, et que ce dégagement de chaleur, variable avec la dilution des liqueurs, démontrait l'existence de combinaisons bibasiques (1). Ces composés, dans lesquels l'acide glycolique $C^4H^2(H^2O^2)O^4$ serait doublement saturé par l'alcali, sont à la fois des sels neutres et des alcoolates. On sait déjà que l'acide lactique, qui présente de si grandes analogies avec l'acide glycolique, peut s'unir avec deux équivalents de base, mais les combinaisons de cet ordre n'ont jamais été préparées à l'état de pureté.

J'ai pensé qu'il était utile de les étudier, non seulement sous forme dissoute, mais même à l'état solide. J'ai isolé ainsi le glycolate de soude bibasique, et cherché à déterminer les conditions de sa formation.

Pour le préparer, on fait une dissolution légèrement sursaturée de glycolate neutre de soude anhydre, en employant pour 100 parties de sel 110 à 120 parties d'eau tiède, et laissant refroidir. On y ajoute une dissolution sirupeuse de soude caustique (donnant des cristaux d'hydrate), de manière qu'il y ait en présence deux équivalents de solide pour un de sel neutre. On expose la liqueur sous une cloche dans le vide sec. Au bout de 8 ou 10 jours, des cristaux incolores se déposent : on les recueille rapidement avant qu'ils aient envahi toute la masse, et on les fait sécher, à l'abri de l'air, sur des plaques de porcelaine poreuses qui absorbent les eaux-mères.

Le corps obtenu est cristallisé en petites aiguilles; très déliquescent.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 39, p. 401.

Il a donné à l'analyse :

		Calculé pour $C^4H(NaHO^2)NaO^4+4HO$
NaO totale.	39,63	39,74
NaO libre (par l'alcimétrie) . . .	19,97	19,87
HO (éliminée à 180° dans un courant d'hydrogène sec).	22,36	23,07

Cette substance a été dissoute dans l'eau, de manière que 1 équivalent occupe 6 livres de liquide. On a obtenu $-0^{\text{cal}},36$ pour la chaleur de dissolution à $+20^{\circ}$.

La liqueur additionnée d'une quantité d'acide sulfurique ($4^{\text{eq}}=21$), capable de saturer la moitié de la soude totale, a donné $+15^{\text{cal}},17$, la dissolution devenant neutre.

On devrait avoir $+15^{\text{cal}},85^{(1)}-0^{\text{cal}},71^{(2)}=+15^{\text{cal}},14$.

Enfin, on a ajouté au liquide obtenu une nouvelle portion d'acide sulfurique égale à la première, ce qui a donné $+2^{\text{cal}},19$. La théorie indique $+15^{\text{cal}},85-13^{\text{cal}},55^{(3)}=+2^{\text{cal}},30$.

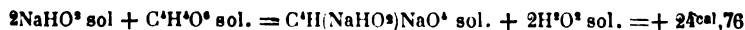
Ces deux dernières expériences prouvent que la dissolution contient bien du glycolate de soude bibasique, et servent de contrôle à l'analyse.

Connaissant la chaleur de dissolution de ce composé, on peut, au moyen des données déjà connues, calculer sa chaleur de formation à partir de la soude hydratée et de l'acide glycolique, tous deux solides :



Ce corps, séché à 180° dans un courant d'hydrogène, devient anhydre. Dans cet état, sa chaleur de dissolution a été trouvée de $+9^{\text{cal}},18$ à $+20^{\circ}$. On a ajouté à la liqueur, comme précédemment, et successivement, deux équivalents d'acide sulfurique. Ces additions ont donné $+15^{\text{cal}},41$ et $+2^{\text{cal}},19$.

On déduit de ce nombre :



ou en partant de la soude anhydre



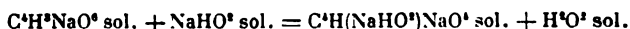
La chaleur de formation du glycolate neutre de soude anhydre,

(1) Chaleur de neutralisation de l'acide sulfurique par la soude mesurée à $+20^{\circ}$.

(2) Action de 1 éq. de soude sur 1 éq. de glycolate neutre à $+20^{\circ}$.

(3) Chaleur de neutralisation de l'acide glycolique par la soude à $+20^{\circ}$.

à partir de NaHO^s et $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6$ solides, étant $+24^{\text{cal}},64$, on voit que la réaction



dégage seulement $+0^{\text{cal}},12$, c'est-à-dire une quantité de chaleur négligeable (1).

Au contraire, en présence d'une quantité d'eau suffisante pour qu'il se forme l'hydrate $\text{C}^4\text{H}(\text{NaHO}^s)\text{NaO}^4,4\text{HO}$, il y a un dégagement de chaleur égal à $+31^{\text{cal}},42 - 24^{\text{cal}},76$, soit $+6^{\text{cal}},62$.

Cette considération permet d'expliquer comment le mélange des dissolutions dégage de la chaleur, bien que la chaleur de formation du composé rapporté à l'état anhydre solide soit à peu près nulle.

Méthylation des phénols; par M. Camille VINCENT.

Le chlorure de méthyle qu'on trouve maintenant à l'état liquide dans le commerce permet de métyler les phénols d'une façon simple et rapide. Il suffit de combiner à la potasse ou à la soude le phénol à traiter, de dessécher le produit obtenu et de le faire traverser, à une température convenable, par un courant de gaz chlorure de méthyle; le phénol méthylé formé distille si la température est suffisante.

J'ai appliqué cette méthode à la préparation de l'anisol, du méthylparacrésol et des deux méthylnaphtols.

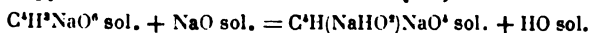
Il convient d'opérer de la façon suivante avec le phénol ordinaire $\text{C}^6\text{H}^5\text{OH}$.

On prépare le phénate de sodium sec qu'on introduit dans un gros tube fermé à l'une de ses extrémités; on y adapte un bouchon dans lequel passe un tube droit, de petit diamètre, plongeant jusqu'au fond du premier, et, en outre, un tube de dégagement relié à un réfrigérant.

L'appareil ainsi préparé est plongé dans un bain d'huile chauffé à $190-200^\circ$; on y fait arriver par le tube droit un courant de chlorure de méthyle gazeux aussi rapide que le permet le dégagement des vapeurs d'anisol formé.

Il faut environ 1 heure pour décomposer 1 kilogramme de phé-

(1) En rapportant cette réaction à la soude anhydre,



on aurait $+17^{\text{cal}},27$, c'est-à-dire précisément la chaleur d'hydratation de la soude.

nate alcalin, en opérant dans un tube en cuivre de 70 millimètres de diamètre et de 0^m,55 de hauteur.

A la fin de l'opération, le tube ne renferme que le chlorure alcalin formé qui est exempt de phénate.

L'anisol brut obtenu est agité avec de la soude, desséché et rectifié.

En opérant ainsi avec de l'acide phénique cristallisé et blanc du commerce, j'ai obtenu, après rectifications, l'anisol bouillant à 153°, et dont la densité à 15° est de 0,9970. Il s'est produit en même temps une petite quantité de méthylphénols supérieurs provenant des impuretés du phénol employé, et surtout du méthylparacrésol qui a été séparé par distillations méthodiques avec un appareil de Lebel et Henninger. J'ai séparé ainsi une portion bouillant de 173,5 à 174° et représentant du méthylparacrésol sensiblement pur.

Le naphтол α-potassium, traité de même vers 280°, par un courant de chlorure de méthyle, m'a donné le méthyle α-naphтол liquide qui, après lavage à l'eau alcaline et rectification, bouillait de 269 à 270°.

Ce produit possède une odeur forte et très persistante de fleur d'oranger qui permettrait peut-être de l'employer en parfumerie.

Il est très réfringent; j'ai trouvé $n=1,6187$ pour la raie du sodium.

Par la rectification du naphтол méthylé brut, j'ai séparé une portion bouillant à une température un peu plus élevée, 270-273°, qui, abandonnée au refroidissement, a laissé déposer de minces feuillettes incolores de méthylnaphтол-β provenant du β-naphтол contenu en petite quantité dans le naphтол-α du commerce.

En traitant le β-naphтол-potassium vers 300° par le chlorure de méthyle, j'ai obtenu de même le méthylnaphтол-β. Ce produit, purifié par cristallisation ou par sublimation, se présente sous forme de lamelles blanches et brillantes d'une odeur semblable à celle de son isomère. Ces cristaux fondent à 70°,5.

Ce procédé de méthylation pourrait s'appliquer dans un grand nombre de cas.

Il présente l'avantage d'être d'une exécution facile et de donner immédiatement un produit très pur.

Sur le pyromètre de MM. Boulier frères; par M. CH. LAUTH,
administrateur de la manufacture de Sèvres.

MM. Boulier frères ont récemment présenté à la Manufacture de Sèvres un appareil de leur invention, auquel ils donnent le nom de *Pyromètre universel*, et qui me paraît apte à rendre des services sérieux aux savants et aux industriels qui ont recours à l'emploi des hautes températures.

On sait, en effet, que la mesure de ces températures est extrêmement délicate, sinon impossible, à ce point que, dans la fabrication et la décoration de la porcelaine, on n'a d'autres indications que celles qui sont fournies par des témoins qu'on retire du feu lorsqu'on estime que la température cherchée est atteinte; pendant la durée des opérations on se guide sur la couleur du feu qui, passant successivement du rouge au cerise et au blanc, indique à un œil exercé la marche ascensionnelle de la température; mais ce procédé est très peu délicat, car il n'accuse que des variations importantes, et, au-dessus du cerise, il ne donne plus d'indications sûres, car, à ce moment, le feu est trop éblouissant pour qu'on puisse en apprécier l'intensité avec une certaine exactitude.

Nous avons essayé divers pyromètres de systèmes variés; jusqu'ici, aucun ne nous a paru assez fidèle pour pouvoir être employé couramment et avec certitude, et nous avons dans la pratique, recours à divers artifices, dont la description pourra trouver place dans un autre travail.

L'appareil de MM. Boulier me paraît combler la lacune qui existe dans notre industrie; il est sensible et fidèle.

Le principe en est des plus simples; il est basé sur l'observation thermométrique de la température que prend un courant d'eau rapide circulant dans le milieu qui est à observer.

Le pyromètre se compose de trois parties distinctes : l'explorateur, le réservoir, l'interrupteur.

L'explorateur, qui est la partie intéressante de l'appareil, est un petit cylindre en cuivre très mince de quelques centimètres de longueur; l'une de ses extrémités est fermée, l'autre se termine par deux tubes, dont l'un est en communication avec un réservoir d'eau, et dont l'autre vient aboutir à un thermomètre.

Ces deux tubes sont enfermés dans un cylindre métallique servant de réfrigérant et qui est également alimenté par le réservoir

d'eau ; ce cylindre a 3 centimètres de diamètre sur 1 mètre de long.

Le réservoir d'eau ne mérite aucune description spéciale ; il doit être à niveau constant et muni à cet effet d'un trop plein.

Enfin l'interrupteur se compose d'une petite balance, en équilibre, tant que le courant d'eau fonctionne régulièrement, mais qui, à la moindre interruption dans la circulation de l'eau, met en mouvement une sonnerie électrique et, au moyen d'un électro-aimant, peut même couper l'arrivée de l'eau ; l'interrupteur peut évidemment ne pas être utilisé ; il a été imaginé sur ma demande par MM. Boulier ; car je n'étais pas, à l'origine, sans crainte sur le fonctionnement de l'explorateur et sur les résultats que pourrait amener l'introduction brusque d'une certaine quantité d'eau dans un four chauffé au blanc.

Lorsqu'on veut se servir de ce pyromètre, on met l'explorateur en communication avec le réservoir d'eau, au moyen d'un caoutchouc, et, après s'être assuré que la circulation fonctionne régulièrement, on introduit l'explorateur dans le four où la moufle dont on veut suivre la marche ; on le fixe solidement dans la porte ou toute autre partie du four, et, peu d'instant après, on peut commencer les observations.

L'eau provenant du réservoir circule, en effet, dans l'appareil, s'échauffe au contact des flammes ou de l'air chaud qu'elle rencontre et accuse, au thermomètre, les variations de température qu'elle subit.

Ces indications sont très rapides ; quelques secondes suffisent pour que le thermomètre se mette en marche ; elles sont très sensibles ; le contact de la main sur le réfrigérant suffit, l'eau du réservoir étant à 15° environ, pour que, quelques secondes après, le thermomètre monte. Je dois ajouter que ce thermomètre est gradué par vingtièmes de degrés.

Dans l'état actuel des choses, le pyromètre de MM. Boulier indique très rapidement et très fidèlement l'élévation ou la diminution de la température du milieu dans lequel il est installé ; nous avons à dessein fait varier cette température à tous les moments d'une cuisson de porcelaine ; le thermomètre ne nous a jamais fait défaut, et la courbe, tracée au fur et à mesure des observations, correspondait régulièrement aux variations introduites volontairement dans la marche du feu.

Je crois donc pouvoir dire que ce pyromètre rendra des services réels.

Avec quelques améliorations de détail, avec l'adjonction, par exemple, d'un enregistreur automatique, on aura un appareil de contrôle parfait.

Quant à la valeur absolue des indications fournies par ce pyromètre, je ne suis pas encore en mesure de la juger; la relation qui existe entre les indications du thermomètre et la température réelle du milieu sera à déterminer, et elle dépend évidemment des diverses circonstances dans lesquelles on se place.

Ce sera l'objet d'une note ultérieure.

**Recherches sur le mésitylène; par MM. G. ROBINET
et Albert COLSON.**

Lorsque l'on fait réagir le chlore sec sur la vapeur de mésitylène en ayant soin de ne pas dépasser la température de 215°, on obtient, par distillation fractionnée, un corps bouillant entre 260 et 265° sous la pression atmosphérique et qui se solidifie facilement. Après purification à la trompe et cristallisations dans l'alcool où il est plus soluble à chaud qu'à froid, il reste des aiguilles blanches ou des lamelles transparentes fusibles à 41°,5 et présentant, ainsi que l'a démontré l'un de nous, la composition d'un dichlorure de mésitylène $C^9H^{10}Cl^2$.

On obtient de même un mésitylène bibromé $C^9H^{10}Br^2$ fusible à 66°,4 en traitant la vapeur de mésitylène par le brome et soumettant au refroidissement les portions qui distillent dans le vide entre 170° et 190°. Ce corps, très soluble dans l'éther, l'est aussi à chaud dans l'alcool à 90°, mais est presque insoluble dans l'alcool froid (1).

Nous allons prouver que les corps ainsi obtenus sont identiques avec les éthers dichlorhydrique et dibromhydrique d'un glycol

inconnu jusqu'ici, le glycol mésitylénique $C^9H^3 \begin{cases} CH^3 \\ CH^2.OH. \\ CH^2.OH \end{cases}$.

Nous avons isolé ce glycol en faisant bouillir au réfrigérant ascendant 10 grammes de dichlorure mésitylénique fusible à 41°,5 avec 300 grammes d'eau additionnés d'un léger excès de carbonate de plomb. Après six heures d'ébullition, on concentre au bain-marie, on dissout dans l'éther le glycol formé, on sèche la solution éthérée et on la distille dans le vide.

Sous une pression de 20 millimètres de mercure, il passe à 190°

(1) Voir Comptes rendus, 19 fév. 1883.

un liquide visqueux, incolore ou légèrement jaunâtre, en se décomposant partiellement vers 280° atmosphérique étant 750. Pendant cette décomposition, il se forme de l'eau et des produits de condensation, l'éther, peu solubles dans l'alcool.

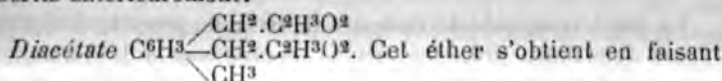
La solution passant à 190° a été soumise à l'analyse, contenant encore des traces de chlore ; nous avons obtenu :

C %	70,16	Théorie	70,16
H %	7,70		7,70

Pour séparer le glycol de ces produits chlorés, on a traité par l'eau qui en dissout environ le tiers du poids. L'analyse a alors donné :

C %	70,50
H %	7,92

Ce glycol est très soluble dans l'alcool, et dans une fois et demie à deux fois son poids d'éther. Sa saveur est amère. Traité par l'acide bromhydrique fumant il fournit le dibromure fusible à 66°,4 ; ce qui rattache bien à ce glycol le dichlorure et le dibromure décrits antérieurement.



bouillir plusieurs heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant un mélange d'acide acétique cristallisable, d'acétate d'argent en excès et de dichlorure mésitylénique (ou mieux, pour éviter les soubresauts, de dichlorure déjà partiellement saponifié par l'acétate de soude).

Par addition d'eau froide au liquide filtré, on sépare une huile plus lourde que l'eau qu'on lave plusieurs fois à l'eau froide, soit telle, soit en solution éthérée. Cette solution desséchée sur du chlorure de calcium a été distillée sous pression réduite. A 244° sous une pression de 120 millimètres de mercure, il passe une huile incolore presque inodore, possédant une saveur brûlante, désagréable, de densité 1,12 à 20° ; c'est le diacétate du glycol mésitylénique comme le démontrent l'analyse et les réactions suivantes :

	Trouvé	Théorie
C %	66,11	66,10
H %	7,00	6,78

Prenons un poids donné de ce corps, et faisons-le bouillir au

réfrigérant ascendant avec cinquante fois son poids d'eau tenant en solution du carbonate de potasse. Ce sel est en quantité telle que son alcali neutralise à 2 0/0 près, tout l'acide acétique renfermé dans le diacétate soumis à la saponification. Après plusieurs heures d'ébullition, concentrons au bain-marie, il se forme une huile incolore possédant la saveur amère du glycol mésitylénique; en même temps tout le carbonate de potasse a disparu, car il n'y a plus trace d'effervescence quand on ajoute de l'acide chlorhydrique au dépôt solide qui reste dans la capsule après que le glycol en a été séparé par solution dans l'éther.

Donc le carbonate alcalin a été complètement transformé en acétate. De plus, l'huile amère est bien le glycol mésitylénique, car traitée par l'acide bromhydrique concentré, après évaporation de l'éther, elle se transforme en bibromure fusible à 66°.

REVUE INDUSTRIELLE

Industrie sucrière. De l'extraction du sucre des mélasses;
par M. Maximilien GERBER.

DEUXIÈME PARTIE (1).

Le point vraiment intéressant et nouveau du procédé Scheibler, décrit dans notre précédent article, repose sur la décomposition spontanée du saccharate bistrontique, précipité à chaud, qui, au contact de l'eau froide, se dédouble en hydrate de strontiane et en un saccharate moins basique soluble. Grâce à cette circonstance, des trois *équivalents* de strontiane employés au début, deux se retrouvent à l'état d'hydrate cristallisé, propre à servir immédiatement à de nouvelles opérations. Un seul équivalent de strontiane passe à l'état de carbonate et doit subir une nouvelle caustification.

Si nous comparons l'ancienne méthode barytique et le procédé de Scheibler, nous reconnaissons au traitement à la strontiane les avantages suivants :

1° Le poids de terre alcaline nécessaire pour insolubiliser une quantité donnée de sucre est moindre. L'emploi effectif de strontiane étant d'un *équivalent* (2) comme dans le cas de la baryte; au lieu de $\text{BaO} = 153$, il ne faut que $\text{SrO} = 103.5$.

(1) Voir *Bulletin de la Soc. Chim.*

(2) Nous employons le mot *équivalent* pour « quantités équivalentes » indépendamment de tout système de notation.

2° La strontiane carbonatée repasse à l'état caustique, par cuisson à une température de 800° environ ; pour caustifier la baryte, au contraire, il faut, outre une chaleur plus intense, de 1,000 à 1,200°, faire intervenir le charbon, ou, comme l'a proposé Maumené, l'oxyde ferrique.

Dans le cours de l'année 1882, le procédé de désucrage à la strontiane a subi divers perfectionnements dont deux ont été brevetés (1).

Le premier brevet décrit des appareils et un mode opératoire particuliers pour le dédoublement du saccharate bistrontique. Ce sel est mis à refroidir en masses compactes au sortir du filtre-pressé, puis on soumet le produit à un lavage méthodique par l'eau froide dans un appareil à contre-circulation. On arrive ainsi à ne laisser dans la liqueur sucrée que $\frac{2}{3}$ SrO par molécule $C^{12}H^{22}O^{11}$.

Le second perfectionnement repose sur l'observation de propriétés nouvelles du saccharate de strontiane monobasique.

D'après Scheibler, en dissolvant dans une liqueur à 20-25 0/0 de sucre, chauffée vers 70-75°, une quantité équivalente d'hydrate de strontiane, en filtrant et laissant refroidir, on obtient une dissolution qui reste limpide, à l'abri de l'air, bien qu'elle soit sursaturée de saccharate monostrontique dont la solubilité, à froid, est d'environ $\frac{1}{20}$. La liqueur se conserve souvent très longtemps sans rien déposer ; mais, au bout d'un temps variable, elle se prend à cristalliser et précipite alors, tantôt de l'hydrate de strontium : $Sr(OH)_2 + 8 H_2O$, tantôt du saccharate monostrontique $C^{12}H^{22}O^{11}.SrO + n H_2O$.

On peut, très simplement, provoquer à volonté l'un ou l'autre de ces phénomènes. En projetant dans la liqueur quelques cristaux d'hydrate de strontiane, on détermine aussitôt la cristallisation de l'hydrate $Sr(OH)_2 + 8 H_2O$. Si l'on sème, au contraire, quelques parcelles de monosaccharate provenant d'une opération antérieure, c'est ce dernier sel qui cristallise. On comprend le parti qui se pouvait tirer de cette observation ; les principes scientifiques touchant les propriétés des solutions sursaturées ont trouvé ici une fort intéressante application industrielle.

Le monosaccharate strontique est en masses mamelonnées ayant l'apparence de choux-fleurs lorsque la cristallisation a lieu

(1) Scheibler. Brevets allemands, n° 19,330 du 14 février 1882 et n° 22,000 du 29 avril 1882.

dans des liqueurs concentrées. Il se dépose d'une solution plus étendue sous la forme d'une poudre blanche, fine et grenue. Séché dans le vide, il présente la composition :

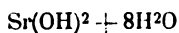


Ce même produit prend naissance lorsqu'on met en contact de l'hydrate strontique finement divisé avec une solution froide de sucre. Les cristaux de strontiane fixent peu à peu le sucre de la liqueur, à raison d'une molécule de saccharose $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$ par molécule $\text{Sr}(\text{OH})^2 + 8\text{H}^2\text{O}$.

Le brevet n° 22.000 décrit ainsi qu'il suit le nouveau procédé de M. Scheibler :

« Soit, par exemple, une mélasse tenant 50 0/0 de sucre. Pour fixer à l'état de monosaccharate les 500 grammes de sucre contenus dans 1 kilogramme de mélasse, il faudrait théoriquement 389 grammes d'hydrate $\text{Sr}(\text{OH})^2 + 8\text{H}^2\text{O}$. Il est bon de forcer la dose et de prendre un poids de cristaux de strontiane égal au poids du sucre. On met ainsi en présence 1 1/4 molécule ou SrO pour $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$; cet excès de terre alcaline favorise la séparation du saccharate monostrontique ; il devient, d'ailleurs, indispensable, dans la suite, pour compléter la séparation du sucre.

« D'après les déterminations de Sidersky et de l'auteur, 1 partie d'hydrate de strontiane se dissout dans 3 parties d'eau à 89-90°. On dissout à l'ébullition 500 grammes de cristaux



dans 1.500^{cc} d'eau, et l'on mélange la liqueur bouillante à la mélasse. La température s'abaisse aussitôt, de telle sorte que le saccharate bistrontique, qui se forme à l'ébullition seulement, ne prend pas naissance.

« Il va sans dire que le procédé qu'on vient de décrire peut être modifié de diverses façons : on peut étendre la mélasse d'eau avant d'y mélanger la liqueur strontique ; on peut ajouter d'abord à la mélasse toute l'eau nécessaire, et introduire dans la liqueur maintenue vers 80° l'hydrate de strontium cristallisé, agiter pour dissoudre, etc. Cependant cette dernière méthode nécessite la préparation de l'hydrate cristallisé, tandis que la première permet l'emploi direct des lessives de strontiane caustique dont la richesse s'apprécie simplement à l'aréomètre. On peut encore employer la strontiane caustique telle quelle, au sortir du

four à calcination, et l'introduire finement pulvérisée dans la mélasse coupée d'eau, où elle s'éteint et forme le saccharate.

« De quelque façon que l'on ait opéré, on laisse ensuite la liqueur arriver à la température ordinaire, ou l'on refroidit au moyen des appareils connus à circulation d'eau froide. Le saccharate ne précipite pas, et si l'on abandonnait la dissolution à elle-même, ce serait le plus souvent l'hydrate de strontium qui cristalliserait; mais en l'agitant continuellement et surtout en y semant une petite quantité de saccharate monostrontique cristallisé, on détermine aussitôt la séparation du saccharate



Après 12 ou 24 heures, on passe le magma épais qui s'est formé au filtre-pressé, à la turbine, etc.; on lave à l'eau froide ou mieux à l'eau saturée à froid d'hydrate de strontium ».

Le saccharate purifié est complètement blanc; il présente sur le saccharate bibasique précipité à l'ébullition l'avantage d'une pureté plus grande et telle que la solution de sucre obtenue en le décomposant par CO^2 est tout à fait incolore et n'a pas besoin d'être filtrée sur noir.

Le saccharate monostrontique étant soluble dans 15 à 20 parties d'eau froide, on ne peut isoler par son intermédiaire que les $\frac{2}{3}$ ou les $\frac{3}{4}$ du sucre total d'une liqueur, le rendement dépendant, d'ailleurs, pour un même sirop, de la durée de la cristallisation et de la température.

Pour compléter la précipitation et extraire le reste du sucre jusqu'à concurrence des 96.97 centièmes de la quantité totale, il suffit d'ajouter à la liqueur-mère assez de strontiane pour former à l'ébullition le saccharate bistrontique. On tient compte de l'excès de terre alcaline déjà existant et l'on s'arrange de façon à avoir à la fin de l'opération des eaux-mères fortement alcalines.

Les liqueurs sont coulées bouillantes dans des bacs à décantation où elles déposent rapidement le saccharate bistrontique; elles sont séparées alors et traitées, pour isoler SrO , par un courant de gaz carbonique et par une quantité de carbonate alcalin suffisante pour déplacer la terre combinée aux acides organiques. Après séparation de CO^3Sr , elles quittent définitivement l'usine pour être utilisées comme engrais ou pour l'extraction des sels de potassium et d'ammonium qu'elles contiennent.

Quant au saccharate bibasique, on l'emploie directement,

encore imprégné d'eaux-mères, pour traiter une nouvelle quantité de mélasse. En le délayant dans la liqueur sucrée, il s'y dissout sans difficulté, et il suffit d'ajouter alors la quantité d'hydrate strontique nécessaire pour que l'ensemble de la strontiane $\text{Sr}(\text{OH})^2 + 8 \text{H}^2\text{O}$ soit égal au sucre total en présence, sucre du saccharate bibasique et sucre de la mélasse...

Cette succession d'opérations forme un cycle parfait qui scinde, en somme, les mélasses en sucre, d'une part, à l'état de saccharate monostrontique, et en eaux-mères presque exemptes de sucre, d'autre part. La perte finale en saccharose est extrêmement réduite.

Pour extraire le sucre du monosaccharate exprimé, on peut :

a) Ou bien carbonater le saccharate en suspension dans l'eau, suivant le procédé primitif;

b) On peut faire servir ce produit à enrichir des jus déjà traités à la chaux ou des jus de betteraves;

c) Ou bien, enfin, redissoudre le sel dans l'eau et provoquer la cristallisation d'une partie de la strontiane à l'état d'hydrate et carbonater ensuite.

On dissout, d'après (c), le saccharate monostrontique dans l'eau à 80°, et la liqueur refroidie lentement, sans agitation, laisse déposer le long des parois et sur le fond du vase une partie de sa strontiane à l'état de $\text{Sr}(\text{OH})^2 + 8 \text{H}^2\text{O}$. La portion de terre alcaline encore dissoute est précipitée par CO^2 , tandis que les cristaux séparés sont utilisés pour de nouvelles opérations.

D'après l'auteur, le nouveau procédé présente sur celui du brevet n° 15.385 les avantages suivants :

1° Suppression d'un matériel encombrant et coûteux pour le refroidissement du saccharate, puisqu'il s'agit ici d'abaisser la température d'un liquide et non celle d'un magma cristallin épais;

2° Réduction des bacs à cristallisation de l'hydrate de strontiane, puisqu'on emploie directement les lessives de strontiane caustique;

3° Réduction à un tiers environ de la quantité de strontiane mise en œuvre, et, par suite ;

4° Réduction des pertes mécaniques de terre alcaline ;

5° Plus grande pureté des jus sucrés obtenus ;

6° Enfin, le procédé peut s'appliquer avantageusement au traitement des mélasses de raffineries et des mélasses coloniales. Lorsque le sucre interverti ne domine pas dans ces produits, on

opère d'après les indications ci-dessus données. Dans le cas contraire, avec une proportion considérable de sucre interverti, on emploie la méthode de précipitation « à froid » dont nous avons indiqué le principe. Le rendement est limité pour ces mélasses par l'impossibilité de précipiter, à l'état de saccharate bibasique, le dernier quart ou le dernier tiers de la saccharose totale.

Nous ne dirons que peu de mots d'un procédé de désucrage des mélasses par l'emploi simultané de la chaux et de la baryte, ou de la chaux et de la strontiane, procédé breveté en 1881, par M. Closson (1).

D'après cet auteur, les mélasses sont soumises à un premier traitement calcaire qui entraîne, sous forme de saccharate bibasique, une fraction, le tiers environ, du sucre contenu. Pour fixer le reste, on fait intervenir à la fois la chaux et le chlorure de baryum. Il se sépare, à la température de l'ébullition, du saccharate monobarytique insoluble, tandis qu'il se forme CaCl_2 ; l'un des termes de la réaction étant soustrait au fur et à mesure, la double décomposition entre $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et BaCl_2 ne reste pas limitée et l'on retrouve à peu près tout le baryum de BaCl_2 à l'état de saccharate. Celui-ci est traité ensuite comme à l'ordinaire. La baryte carbonatée retrouvée est saturée par HCl et se retrouve aussitôt sous sa forme utile de BaCl_2 . La caustification de la baryte, opération certainement dispendieuse, se trouve ainsi évitée.

Le brevet réserve également l'emploi du chlorure de strontium dans des conditions analogues.

Nous ignorons si l'ingénieuse méthode de M. Closson a subi l'épreuve de la mise en pratique, et les résultats qu'elle a pu donner. Elle ne saurait, pensons-nous, pas plus, d'ailleurs, que les autres procédés faisant usage des terres alcalines relativement rares, strontiane et baryte, prétendre à une adoption générale. De tels procédés n'offrent en somme que des avantages conditionnels : très notables à proximité de gisements de strontianite ou de withérite, nuls dans des régions où ces terres ne se rencontrent pas, etc.

Les conditions économiques des procédés dont nous allons parler maintenant n'offrent aucune inégalité de cette nature. La matière première, le carbonate de chaux, est une des roches les plus abondamment et les plus régulièrement distribuées à la surface du globe; la caustification de la chaux est une opération

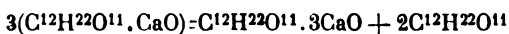
(1) Brevet anglais n° 1470 du 4 avril 1881, par M. J.-B.-M.-P Closson.

des plus simples, peu dispendieuse, praticable avec un matériel très élémentaire. En un mot, on peut partout se procurer la chaux à si bon compte que la perte pratique d'une opération à l'autre devient insignifiante. Nous disons : perte pratique ; car, en théorie, la strontiane, la baryte, doivent se retrouver intégralement, tandis qu'il faut compter sur un déchet moyen d'au moins 10 à 15 0/0 de terre alcaline par opération.

Les inconvénients que l'on sait avaient, jusqu'ici, placé le traitement à la chaux en infériorité vis-à-vis des autres procédés de désucrage des mélasses (osmose, baryte, etc.) ; aujourd'hui, ces inconvénients paraissent écartés, et, si les résultats récemment annoncés en Allemagne se confirment, le traitement calcaire prendra, sans doute, le pas sur tous les autres.

Le premier procédé calcaire, établi par M. C. Steffen (de Vienne), dit « procédé par substitution », repose uniquement sur les faits dès longtemps connus :

On sature de chaux la mélasse étendue d'eau et l'on provoque ensuite, en portant la liqueur à l'ébullition, la séparation de saccharate tri-calciq. Mais nous savons qu'on ne peut précipiter de la sorte, à chaque opération, qu'une partie du sucre dissous. Le saccharate monobasique soluble se décompose, en effet, suivant l'équation :



d'après laquelle 1/3 seulement du sucre total peut être isolé par un premier traitement, ce que la pratique vérifie. D'après M. Steffen, on rajoute à la liqueur-mère une quantité de mélasse telle, que le titre primitif de la liqueur en saccharose se trouve rétabli (substitution), puis, par une nouvelle addition de chaux suivie d'une ébullition, on isole une seconde portion de saccharate tribasique, à peu près égale à la première. On continue cette série d'opérations jusqu'à ce que la liqueur soit à ce point enrichie en produits accessoires, matières extractives et sucre interverti, que la séparation du saccharate y devienne difficile ou que le sucre séparé soit trop impur. On traite une dernière fois la liqueur par un excès de chaux pour la désucre le plus possible (réduction), puis on la rejette définitivement.

Au début, on préparait le saccharate monocalcique en mélangeant à la mélasse étendue d'eau un lait de chaux, agitant bien et opérant à température aussi basse que possible, pour que la liqueur sucrée fut capable de dissoudre davantage de CaO.

On remarque bientôt que la chaux caustique, finement pulvérisée, répandue à la surface d'une solution de sucre, s'y dissout sans élever sensiblement la température de la liqueur; cette observation a conduit l'auteur à un perfectionnement si important, qu'il constitue en réalité une nouvelle méthode, bien supérieure à l'ancienne, dite « méthode par précipitation ».

Lorsqu'à une solution de saccharate monocalcique préparée comme il vient d'être dit, on rajoute, à température moyenne, de nouvelles quantités de chaux vive finement divisée, en farine, il se produit aussitôt, à froid, du saccharate tricalcique; sans entrer en dissolution, la chaux attire le sucre de la liqueur et le fixe à l'état de $C_{12}H_{22}O_{11}3CaO$ à peine mélangé d'un petit excès de chaux libre. La séparation du sucre est si complète qu'il suffit de deux traitements pour désucrer un sirop, et le produit isolé du saccharate tricalcique obtenu de la sorte est d'une pureté qui ne le cède en rien à celle des sucres à la strontiane.

On voit que le nouveau procédé Steffen résout de la façon la plus heureuse le problème de la séparation du sucre. Le produit isolé du saccharate obtenu à froid est incomparablement plus pur que celui que donne l'ancien procédé. Du même coup, l'application réitérée de la chaleur, qui détruisait une partie de la saccharose, est supprimée.

La méthode donne des résultats si avantageux qu'elle pourrait, semble-t-il, être appliquée au traitement direct des jus de betterave.

D'après la *Chemiker Zeitung* (1), deux sucreries autrichiennes (Gandersheim et Sarstedt) exploiteraient depuis quelques mois la méthode « par précipitation », dont l'application industrielle n'aurait rencontré d'autres difficultés que celles qui accompagnent nécessairement la mise en pratique de toute méthode nouvelle.

Pour compléter l'exposition des travaux dont le traitement des mélasses a fait l'objet dans ces dernières années, nous mentionnerons le procédé breveté, par M. A. Wernicke (2).

L'acide acétique cristallisable ne dissout pas le sucre de canne, tandis qu'il dissout tous les corps accessoires, sels et composés organiques divers, qui l'accompagnent dans les sucres bruts et les mélasses.

En conséquence, M. Wernicke traite les mélasses ou les sirops

(1) *Chemiker Zeitung*, avril 1883, p. 454.

(2) A. Wernicke. Brevet allemand n° 20,505 du 15 avril 1882.

évaporés jusqu'à 45-50° B^é et chauds, vers 70° C, par l'acide acétique à 98 0/0 C²H⁴O². Pour 100 parties de mélasse, on emploie de 100 à 150 parties d'acide.

On turbine la saccharose cristallisée par refroidissement et on la dessèche dans des étuves spéciales permettant de recueillir le solvant dont elle est imprégnée.

L'acide acétique retrouvé par distillation des liquides-mères est desséché sur du bisulfate ou sur du chlorure de calcium, ou bien encore transformé en sel calcique que l'on décompose par SO⁴H².

On emploie les résidus de la distillation comme engrais, ou bien on les traite pour la fabrication de méthylamine, d'ammoniaque, etc.

On a proposé également de précipiter le sucre des mélasses par l'alcool ordinaire ou l'alcool méthylique. Ces divers procédés n'ont, pensons-nous, qu'un médiocre intérêt industriel ; les méthodes d'extraction du sucre au moyen des terres alcalines et spécialement de la chaux, présentent, surtout après les derniers perfectionnements, de tels avantages économiques, qu'un procédé, si parfait qu'il puisse être pour la séparation de la saccharose, mais qui emploie des menstrues coûteux comme l'acide acétique glacial, les alcools, n'a plus, aujourd'hui, aucune chance de prévaloir.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur la nature de la dissolution; par M. W. L. GOODWIN (1).

La dissolution est-elle un phénomène purement mécanique ou un phénomène chimique ? L'auteur aborde l'étude de cette question en déterminant la solubilité du chlore dans des solutions contenant le même nombre de molécules de chlorures métalliques. Si la dissolution est un phénomène purement mécanique, la nature différente des chlorures ne doit exercer aucune influence. Voici les premières conclusions formulées par l'auteur

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 3039.

après avoir déterminé la solubilité du chlore dans des dissolutions de MgCl^2 , CaCl^2 , CoCl^2 , NiCl^2 , MnCl^2 , etc.

1° Les solubilités ont une tendance à être identiques aux températures élevées; 2° la solubilité de Cl dans des dissolutions de chlorures doubles semble être une moyenne de celle de leurs composants; 3° La présence de Cl et de HCl augmente la solubilité du chlore dans l'eau; 4° à basse température, la présence des chlorures paraît exercer une influence d'ordre chimique; à haute température, cette influence semble être, au contraire, d'ordre purement mécanique.

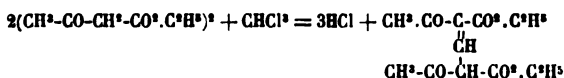
H. G.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action du chloroforme sur l'éther sodomalonique;

par MM. M. CONRAD et GUTHZEIT (1).

En faisant agir l'éther acétylsodacétique sur le chloroforme, MM. Oppenheim et Pfaff ont obtenu l'éther éthylique de l'acide oxyvitique (t. 27, p. 298 et t. 35, p. 130 et 315) et ont montré que la réaction a lieu en deux phases. Il se forme un éther d'un acide inconnu, dont l'acide oxyvitique dérive par élimination d'une molécule d'eau :



Si cette interprétation est exacte, il doit se former un composé analogue, lorsqu'on fait agir le chloroforme sur l'éther malonique et l'éthylate de sodium; les conditions qui déterminent la condensation dans le cas de l'acide acétylsodacétique n'existent pas pour l'éther malonique; le corps doit donc pouvoir être isolé. L'expérience a justifié ces prévisions.

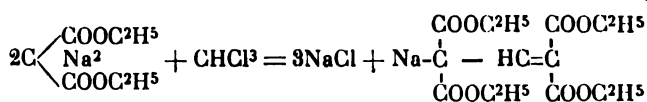
On mélange 32 grammes d'éther malonique, $\text{CH}^3(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)^2$, avec une dissolution de 9,2 grammes de sodium dans 200^{cc} d'alcool absolu, et on ajoute immédiatement 12 grammes de chloroforme; en chauffant, la réaction se produit; il se précipite du chlorure de sodium et la liqueur se colore en jaune; au bout d'environ une demi-heure, on filtre à chaud; par refroidissement, on obtient 20-21 grammes de beaux prismes, peu solubles dans l'eau froide et l'alcool, insolubles dans l'alcool.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2841.

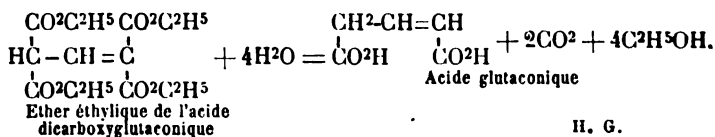
La solution aqueuse et neutre de ce corps est précipitée par CaCl_2 , BaCl_2 , les acétates de zinc, de cuivre, de plomb; le nitrate d'argent est réduit à chaud; le perchlorure de fer détermine une belle coloration violette.

L'analyse répond exactement à la formule $\text{C}^{15}\text{H}^{20}\text{O}^8\text{Na}$; en le décomposant par l'acide chlorhydrique, on obtient une huile incolore, distillant à $275-280^\circ$ en se décomposant partiellement; elle est également colorée en violet par le perchlorure de fer; la densité est $= 1,131$ à 15° . Ce corps renferme $\text{C}^{15}\text{H}^{20}\text{O}^8$. Lorsqu'on le chauffe avec un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, il se dégage de l'acide carbonique et il reste un acide blanc cristallin, fusible à 133° , soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, dont l'analyse répond à la formule $\text{C}^5\text{H}^6\text{O}^4$.

En réduisant cet acide, on obtient un corps cristallisant sous forme de prismes solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusibles à 96° ; c'est l'acide glutarique, dont la formation permet d'interpréter la réaction du chloroforme sur l'éther disodomaconique :



Le corps ainsi obtenu est le dérivé iodé de l'éther de l'acide dicarboxyglutaconique; l'éther lui-même se forme lorsqu'on traite à froid ce corps par l'acide chlorhydrique; en chauffant, enfin, cet éther avec l'acide chlorhydrique, il se décompose en dégageant de l'acide carbonique et en fixant les éléments de quatre molécules d'eau; l'acide glutaconique (ainsi nommé par suite de sa transformation en acide glutarique) prend naissance :



Recherches sur les acides non saturés ; par M. Rod. FITTIG (1)

Cet ensemble de mémoires a principalement pour but d'approfondir la constitution des lactones et des acides lactoniques et d'établir que les lactones renfermant le groupement $\div \text{C} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{C} =$

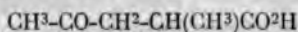
(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 216, p. 36 à 199.

peuvent prendre naissance quand un hydroxyle se trouve dans une position γ à l'égard du carboxyle. Il s'agissait de rechercher en outre si la formation d'un tel anhydride peut se produire lorsque l'hydroxyle occupe la position δ . De semblables lactones peuvent en effet exister, ainsi que le montre le mémoire de M. Wolff ; l'auteur les nomme *delta-lactones*.

I. — SUR DEUX NOUVELLES CAPROLACTONES, par M. LEO GOTTSTEIN (p. 29 à 38). α — *méthylvalérolactone* ou *caprolactone symétrique* $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_3$. — On l'a obtenue par l'action de



l'hydrogène naissant sur l'acide β acéto isobutyrique

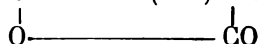


préparé lui-même par l'action de l'éthylacétoacétate de sodium sur l'éther α -bromopropionique (1), puis décomposition par HCl, du β -méthyl-acétosuccinate d'éthyle ainsi produit (éther qui distille à 262°-263° et non à 258° ; Conrad, t. 30, p. 267).

L'amalgame de sodium en agissant sur l'acide β acéto-isobutyrique le transforme en acide β -méthyl- γ -oxyvalérianique $\text{CH}_3\text{CH(OH)CH}_2\text{-CH} < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ qui mis en liberté par SO_4H_2 se

transforme par l'ébullition en lactone correspondante. Cette caprolactone, qu'on isole par l'éther après neutralisation par CO_3K_2 , distille à 206° ; elle reste liquide à — 17°. Elle se dissout dans 20 à 25 fois son volume d'eau, se sépare en partie lorsqu'on chauffe la solution qui redevient limpide vers 80°. Les bases la transforment en α -méthyle- γ -oxyvalérianates ; le sel de baryum est une masse vitreuse très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool absolu ; le sel d'argent est un précipité blanc, assez soluble, très altérable.

β — *Méthylvalérolactone* $\text{CH}_3\text{-CH-CH(CH}_3\text{)-CH}_2$. — Le dérivé



sodique, l'acétosuccinate d'éthyle, préparé suivant les indications de M. Conrad, a été traité par l'iodure de méthyle, mais l' α -méthylacétosuccinate d'éthyle, ainsi produit n'est pas pur, car il se décompose en partie par la distillation ; aussi le produit qu'il

(1) On prépare cet éther, qui distille à 162° en chauffant à 130°, en tubes scellés, l'acide propionique avec la quantité théorique de brome et éthérifiant par HCl sec la solution de l'acide bromopropionique dans l'alcool absolu.

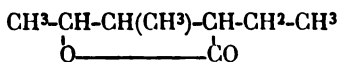
fournit par l'action de HCl, puis de l'amalgame de sodium est-il un mélange de valérolactone et de caprolactone; ce mélange, qui bout à 205-212°, n'a pu être séparé par distillation fractionnée. Ce sont les fractions supérieures (209° à 210°) qui se rapprochent le plus de la formule $C^6H^{10}O^2$.

II. — NOUVELLE HEPTALACTONE et NOUVELLE OCTOLACTONE; M. Sidney Young (p. 38 à 45). — α -Éthylvalérolactone



— Le β -éthylacétosuccinate d'éthyle, préparé par l'action du sodium-acétate d'éthyle sur l'éther bromobutyrique, a été saponifié par HCl et l'acide β -acétopropionique produit a été hydrogéné par l'amalgame de sodium. L'éthylvalérolactone qui se sépare lorsqu'on traite l'éthoxyvalérianate ou oxyheptylate de sodium ainsi formé par un acide, bout à 219°,5; elle ne se concrète pas à -18° et est peu soluble dans l'eau. Densité à 16°=0,992. Les bases la transforment en oxyheptylates. Le sel de baryum est très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et incristallisable; il est peu stable. Le sel d'argent $C^7H^{13}O^3Ag$ est soluble dans l'eau et cristallise par le refroidissement. L'acide oxyheptylique libre se transforme déjà à froid en lactone.

Octolactone ou α -éthyle- β -méthylvalérolactone.



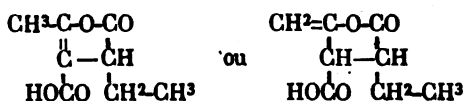
On a préparé le méthyl-éthyl acétosuccinate d'éthyle par méthylation du β -éthylacétosuccinate, puis on a traité par l'amalgame de sodium le produit de sa saponification par HCl, etc. Cette octolactone bout à 226-227°. Les bases la convertissent en oxyoctylates; le sel de baryum est très soluble et amorphe. Le sel d'argent est peu soluble et cristallisable par refroidissement. L'acide oxyoctylique n'existe pas libre.

III. — SUR UN MODE DE DÉCOMPOSITION DES ACÉTOACÉTATES D'ÉTHYLE SUBSTITUÉS, par le MÊME. — Dans la décomposition du β -éthylacétosuccinate d'éthyle par HCl étendu, on obtient outre l'acide éthylacétopropionique sirupeux un acide cristallisé, que l'auteur nomme *acide kétolactonique* et qu'on purifie facilement par cristallisation dans l'eau bouillante, d'où il se sépare en cristaux incolores et brillants, fusibles à 181°. Il a pour composition

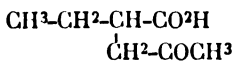
$C^8H^{10}O^4$. Cet acide ne résulte pas en réalité de la saponification de l'éther éthyl-acétosuccinique mais de sa distillation, qui le dédouble partiellement en alcool et en kétolactonate d'éthyle $C^{10}H^{14}O^4$. Ce dernier est ensuite saponifié par HCl.

L'acide kétolactonique est monobasique, au moins à l'égard des carbonates. Le sel de baryum $(C^8H^9O^4)^2Ba + 2H_2O$ forme des cristaux efflorescents, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Le sel d'argent $C^8H^9O^4Ag$ est un précipité floconneux blanc, devenant rapidement cristallin. Il existe un sel diargentique $C^8H^{10}Ag^2O^5$ qu'on obtient en précipitant par l'azotate d'argent la solution de l'acide saturée par la baryte; cette solution très altérable renferme le sel barytique correspondant qui se décompose très facilement avec séparation de CO^2Ba . Le sel diargentique lui-même se décompose déjà à 60° . La décomposition du sel barytique fournit un acide $C^7H^{12}O^3$ dont le sel de baryum est amorphe, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

La constitution de l'acide kétolactonique est sans doute représentée par la formule



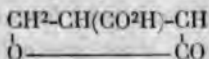
Quant à l'acide $C^7H^{12}O^3$ c'est peut-être l'acide éthylacétopropionique



IV. — LACTONE DES ACIDES ALLYLE-MALONIQUE, DIALLYLE-MALONIQUE ET DIALLYLACÉTIQUE, par M. Edv. HJELT. — Voir *Bulletin*, t. 38, p. 289 et suiv.

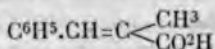
V. — SUR LES ACIDES ITAMALIQUE, PARACONIQUE ET ACONIQUE, par M. AL. BEER (p. 77 à 97). — L'acide itamalique $C^5H^8O^5$ et l'acide paraconique $C^5H^6O^4$ ont été obtenus par M. Swarts en traitant l'acide itabromopyrotartrique par la craie, à l'ébullition (voir t. 3, p. 319); après neutralisation par la chaux et la précipitation de l'itamalate de calcium par l'alcool, on précipite le paraconate par l'éther. L'auteur n'a pas observé cette dernière précipitation. L'itamalate de calcium précipité par l'alcool renferme du bromure de calcium; pour l'en débarrasser, on le lave avec de petites quantités d'eau bouillante. C'est une poudre crayeuse, très peu soluble dans l'eau et ce sel ne reste dissous par la concentration

théorique sur l'acide dibromopyrotartrique, cristallise en cristaux volumineux, dissymétriques dont les éléments ont été déterminés par M. Fock, et qui renferment $C^5H^3O^4Na + 3 H^2O$; une ébullition prolongée décompose ce sel en donnant un produit incristallisable jaune. L'acide aconique ne fixe pas de brome. Traité par l'amalgame de sodium, il donne un acide oléagineux, qui n'a pas été étudié. La constitution de l'acide aconique est encore incertaine; elle est peut-être représentée par



ou une formule analogue.

VI. — SUR LA PHÉNYLBUTYROLACTONE ET L'ACIDE PHÉNYLPARA-CONIQUE, par M. H. W. JAYNE (p. 97 à 114). — M. Perkin (t. 39, p. 32) a attribué à l'acide *phénylactonique*, obtenu par l'aldéhyde benzoïque et l'acide propionique, la formule de structure $C^6H^5-CH=CH-CH^2-CO^2H$ et à l'acide *phénylisocrotonique* (aldéhyde benzoïque et anhydride succinique) la formule



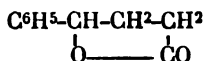
Des considérations théoriques autrefois développées par M. Fittig tendent à montrer que la première formule revient à l'acide *phénylisocrotonique* et la seconde à l'acide *phénylcrotonique*. S'il en est ainsi le produit d'addition de HBr à l'acide *iso* doit conduire à une lactone; c'est ce qui a lieu en effet.

Pour préparer l'acide *phénylisocrotonique*, l'auteur chauffe à 125°, mélange à molécules égales d'aldéhyde benzoïque, de succinate de sodium et d'anhydride acétique (l'emploi de ce dernier à la place de l'anhydride succinique conduit à un rendement beaucoup plus avantageux). Après 5 heures, on reprend le produit par l'eau, on agite la solution acide avec de l'éther, puis la solution éthérée avec de la soude. La solution aqueuse alcaline, saturée par HCl donne un abondant précipité d'acide *isophénylcrotonique* mélangé d'un autre acide, l'acide *phénylparaconique* non entrevu par M. Perkin. On sépare très facilement ces acides par le sulfure de carbone qui ne dissout que le premier. Le résidu aqueux du traitement par l'éther renferme encore le sel de sodium de l'acide *phénylparaconique*. Ce dernier se forme surtout lorsqu'on ne chauffe le mélange qu'à 100°.

L'acide *isophénylcrotonique* cristallise dans l'eau bouillante en

longues aiguilles presque insolubles dans l'eau froide, fusibles à 86° et distillant à 302°; son meilleur dissolvant est le sulfure de carbone, qui l'abandonne en cristaux prismatiques. Le *sel de baryum* ($C^{10}H^9O^2$)²Ba + 3 H²O se dépose en cristaux volumineux de sa solution aqueuse; le *sel de calcium*, avec 3 H²O, cristallise en aiguilles groupées en fougères.

L'acide isophénylcrotonique s'unit à HBr. L'*acide phénylbromobutyrique* formé, $C^{10}H^{11}Br^2O^2$, cristallise dans le sulfure de carbone; il fond à 69° mais perd facilement de l'acide bromhydrique en laissant une huile insoluble dans la soude. Une courte ébullition avec l'eau ou l'addition du carbonate de sodium étendu le transforment en *phénylbutyrolactone*



qui se sépare sous forme oléagineuse; distillée, elle se concrète facilement. Elle fond à 37° et distille à 306°; elle est un peu soluble dans l'eau. Elle possède une odeur agréable et se volatilise avec la vapeur d'eau.

Elle se dissout dans le sulfure de carbone qui l'abandonne en tables hexagonales, du type orthorhombique. Rapport des axes : = 0,6106 : 1 : 0,426. Facés observées $b^{1/2}$, g^3 , g^1 , h^1 , $a^{1/2}$, p .

Traitée par les bases, elle fournit les sels de l'*acide phényloxybutyrique*. Le *phényloxybutyrate de baryum* ($C^{10}H^{11}O^3$)²Ba est gommenx, très soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool. Le *sel d'argent* $C^{10}H^{11}O^3$ Ag est un précipité blanc, insoluble dans l'eau. L'*acide* peut être isolé; il est assez stable. Il cristallise dans l'alcool et dans le sulfure de carbone. Il fond à 75° mais commence déjà à se transformer en lactone vers 65-70°. Il peut cristalliser dans l'eau tiède; mais à 80° il se sépare de la lactone.

Acide phényldibromobutyrique $C^6H^5-CHBr-CHBr-CH^2-CO^2H$. Il se forme par fixation de Br² sur l'acide isophénylcrotonique et cristallise dans le sulfure de carbone en croûtes cristallines, fusibles à 138°.

Acide phénylbutyrique $C^6H^5-CH^2-CH^2-CH^2-CO^2H$. — On traite l'acide isophénylcrotonique par l'amalgame de sodium, en grand excès; il faut neutraliser de temps à autre par l'acide sulfurique. La phénylbutyrolactone ne fournit pas d'acide phénylbutylique. Cet acide cristallise par le refroidissement de sa solution aqueuse

Le phénylbutyrate de calcium $(C^{10}H^{11}O_2)_2Ca$ est très soluble et incristallisable; le sel de baryum cristallise en lamelles. Ces sels se décomposent à 100°.

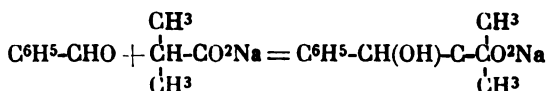
$$\text{C}^6\text{H}_5-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}(\text{CO}^2\text{H})-\underset{\text{CO}}{\underset{|}{\text{CH}_2}}$$

Le sel $C^{11}H^{10}O^5Ba + 2H_2O$, ou *phénylitamalate de baryum* s'obtient par l'action de la baryte en excès et à chaud sur l'acide phénylparaconique. Il est peu soluble et cristallise en petites tables quadrangulaires. Il ne perd toute son eau qu'à 170° . Le *phénylitamalate de calcium* $C^{11}H^{10}O^5Ca$ est très peu soluble, amorphe et anhydre. Le *sel d'argent* $C^{11}H^{10}O^5Ag$ est un précipité floconneux, devenant cristallin. L'acide *phénylitamaliq*ue libre n'existe pas ; il se scinde en eau et acide phénylparaconique.

L'acide phénylparaconique commence à se décomposer à 150° en perdant CO², pour se transformer en acides phénylisocrotonique, avec un peu de phénylbutyrolactone.

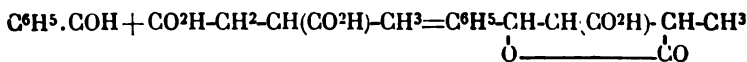
VII. — ACIDE PHÉNYLOXYPIVALIQUE, par MM. R. FITTIG et H. W. JAYNE (p. 115 à 119). — Le rendement dans la préparation de l'acide phénylisocrotonique est fortement augmenté lorsque dans la réaction de Perkin on remplace l'anhydride succinique par

l'anhydride acétique. En outre, si l'on opère à 100°, le produit immédiat de la réaction est presque totalement composé d'acide phénylparaconique. Les auteurs pensent d'après cela que l'anhydride ne prend pas une part effective à la réaction et que celle-ci d'une manière générale, donne par addition moléculaire un oxyacide qui, dans le cas présent, se transforme en lactone. Pour justifier ce point de vue, les auteurs ont chauffé à 100° l'aldéhyde benzoïque avec de l'isobutyrate de sodium et de l'anhydride isobutyrique, mélange qui a fourni à M. Perkin à une température élevée principalement de la *buténylbenzile* C¹⁰H¹². En n'opérant qu'à 100°, le résultat est différent. Il se dégage un peu de CO² et le produit devient dur. Il a été dissous dans l'eau, neutralisé par la soude et agité avec de l'éther, pour enlever l'aldéhyde benzoïque en excès et un peu de buténylbenzine. La solution alcaline neutralisée par un acide donna une couche huileuse d'acide isobutyrique. La solution, après avoir été privée de cet acide par l'ébullition, a été agitée avec de l'éther qui dissout l'acide produit par la réaction. Cet acide contenu dans l'extrait étheré cristallise dans l'eau en petits cristaux ; on l'a purifié par sa transformation en sel de baryum. Il a pour composition C¹⁴H¹⁴O³ ; c'est l'*acide phénylvalique* formé d'après l'équation :



Il cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 134°, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et dans l'éther, presque insolubles dans le sulfure de carbone. Chauffé à 150°, il se décompose tumultueusement, et l'on obtient alors la buténylbenzine C⁶H⁵C⁴H⁷ par distillation.

VIII. — SUR L'ACIDE PHÉNYLHOMOPARACONIQUE, par M. L. PENFIELD (p. 119 à 127). — On opère comme pour l'acide phénylparaconique, en remplaçant le succinate de sodium par le pyrotartrate ; on chauffe à 120-130° :



Le produit de la réaction, débarrassé des matières premières en excès, renferme, outre l'acide cherché, un peu d'acide cinnamique et un autre acide. L'acide phénylhomoparaconique C¹²H¹²O⁴ cristallise dans l'eau bouillante en lamelles ; dans l'alcool aqueux,

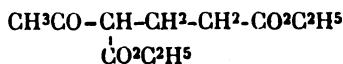
en beaux cristaux brillants. Il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 177°. Il donne deux classes de sels : $C^{12}H^{11}O^4M$ et $C^{12}H^{12}O^5M^2$ (*phénylhomoitamales*). Le sel d'argent $C^{12}H^{11}O^4Ag$ se dépose en petits cristaux lorsqu'on ajoute de l'azotate d'argent à la solution aqueuse de l'acide, saturée par AzH^3 . Le *phénylhomoitamalate de calcium* $C^{12}H^{12}O^5Ca + 3 H_2O$, obtenu en saturant à chaud l'acide par la craie, cristallise en aiguilles par le refroidissement. Le *sel de baryum* $C^{12}H^{12}O^5Ba + 2 H_2O$ ressemble au sel de calcium. Le sel d'argent $C^{12}H^{12}O^5Ag^2$ est un précipité cailleboté insoluble dans l'eau.

L'acide phénylhomoparaconique ne se combine pas au brome. Traité par une solution de HBr saturée à 0°, il fournit un acide bromé $C^{12}H^{12}BrO^4$, soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans la benzine dans laquelle il cristallise en petits cristaux fusibles à 149° en se décomposant. Dans cet acide le groupement lactonique est évidemment détruit. L'eau le décompose à une douce chaleur avec dégagement de CO^2 et formation d'un acide $C^{14}H^{12}O^2$.

Lorsqu'on chauffe l'acide phénylhomoparaconique au-delà de son point de fusion, il se décompose en produisant un vif dégagement de gaz carbonique et il distille, comme produit principal, un carbure bouillant à 176-177° qui est le *phénylbutylène* $C^{10}H^{12}$, identique sans doute avec celui que M. Aronheim a obtenu à l'aide de l'iodure d'allyle et du chlorure de benzyle soit



IX. — SUR LA DELTA-LACTONE DE L'ACIDE CAPROÏQUE NORMAL ; par M. L. WOLFF (p. 127 à 138). — Les *delta-lactones* sont celles qui dérivent d'oxacides, dans lesquelles le groupe OH est lié au quatrième atome de carbone qui suit le groupe carboxylique. On obtient un semblable acide, ou plutôt sa lactone, par hydrogénation de l'acide γ -acétobutyrique. Pour obtenir ce dernier, on prépare d'abord, à l'aide du sodium acéto-acétate d'éthyle et de l'éther β -iodopropionique, l'éther acétoglutarique



qui distille à 271-272°. L'acide chlorhydrique étendu transforme

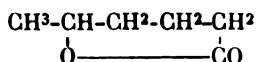
cet éther à l'ébullition, en *acide acétobutyrique* qui, d'après son mode de formation, est l'acide γ , soit :



Cet acide est un liquide limpide, épais, distillant à 174-175°, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se prend par le froid en cristaux blancs, qui fondent à 13°. Il attire l'humidité en donnant un *hydrate cristallisé* $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^3\cdot\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{CH}^3\cdot\text{C}(\text{OH})^2\cdot\text{C}^4\text{H}^5\text{O}^2$, fusible à 35-36° et cristallisant dans l'eau en prismes clinorhombiques. Rapport des axes = 0,7691:1:0,8845. Angle $\beta = 75^\circ 20'$. Faces observées n , p , h^1 . Cet hydrate n'est pas hygroscopique; au contraire, il se liquéfie sur l'acide sulfurique en perdant H^2O .

L'*acétobutyrate de calcium* $(\text{C}^6\text{H}^9\text{O}^3)^2\text{Ca} + \text{H}^2\text{O}$ se présente en cristaux fibreux, solubles dans l'eau. Le *sel de zinc* cristallise en lamelles anhydres, grosses au toucher. Le *sel d'argent* $\text{C}^6\text{H}^9\text{O}^3\text{Ag}$ cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles pointues, groupées en faisceaux. En neutralisant la solution de l'acide par CO^3K^2 , le *sel de potassium* se sépare sous forme oléagineuse et se prend ensuite en lamelles.

La réduction de l'acide acétobutyrique a été effectuée à 30-35° par l'amalgame de sodium et la solution, neutralisée par l'acide sulfurique à l'ébullition, a été épuisée par l'éther. Celui-ci dissout en même temps un peu d'acide oxycaproïque qu'on enlève par CO^3K^2 . La *lactone* $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^2$ se sépare de sa solution éthérée, sous forme d'une huile qui se concrète à 0°, pour fondre de nouveau à 17-19°, et qui distille à 230-231°. C'est la *δ caprolactone normale*



Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther; l'eau la dissout en toute proportion et la solution, d'abord neutre, devient bientôt acide. Cette lactone se distingue des lactones en général, par sa tendance à se transformer en oxy-acide, sous l'influence de l'eau; cette fixation d'eau a déjà lieu à l'air humide. L'*oxycaproate de baryum* $(\text{C}^6\text{H}^{11}\text{O}^3)^2\text{Ba}$ est amorphe et très soluble. Le *sel d'argent* $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{O}^3\text{Ag}$ est un précipité colloïdal qui gélatinise tout le liquide, mais qui cristallise après filtration en faisceaux concentriques. La solution d'acide oxycaproïque libre renferme de la lactone résultant d'une déshydratation partielle; le rapport de l'acide à la lactone paraît être le même dans cette solution que dans celle qu'on obtient en dissolvant la lactone dans l'eau.

X. — RECHERCHES SUR LA COUMARINE; par M. G. EBERT (p. 139 à 161). — L'assimilation de la coumarine $C^6H^4 \begin{matrix} O-CO \\ \diagdown \quad | \\ CH=CH \end{matrix}$ aux

lactones peut être mise en doute, car elle ne se comporte pas en général comme les lactones, vis-à-vis des bases; les indications à cet égard ne sont, du reste, pas concordantes.

La baryte bouillante dissout rapidement la coumarine, qui reste dissoute après refroidissement; l'éther ne l'enlève pas à la solution, mais l'addition d'un acide la précipite, même l'acide carbonique, si l'ébullition avec la baryte n'a pas été prolongée. Le carbonate de potassium dissout aussi la coumarine à l'ébullition, avec une couleur brune; la solution évaporée à sec laisse un résidu qui se dissout dans l'alcool absolu, sauf une partie du CO^3K^2 ; la solution alcoolique abandonne par l'évaporation du carbonate potassique et laisse finalement un résidu composé de coumarine et de CO^3K^2 . La coumarine a donc dû former avec le carbonate de potassium une combinaison soluble dans l'alcool.

Elle paraît aussi s'unir à l'éthylate de sodium en solution alcoolique étendue; la solution faite à froid laisse déposer tout l'éthylate de sodium par l'addition d'éther. La solution faite à chaud laisse, par la distillation, un résidu sirupeux qui se concrète par l'éther et qui est soluble dans l'eau. Si l'éthylate de sodium est employé en solution concentrée, il se forme du coumarate.

L'action de l'iodure de méthyle sur le produit de l'action de la soude sur la coumarine a fourni à M. Perkin un acide méthylcoumarique (*méthoxyphénylacrylique*, t. 20, p. 37) différent de l'acide méthylcoumarique ordinaire. L'auteur a poursuivi l'étude de cette isomérisie sur les dérivés éthylés. Il nomme coumariniques ces isomères des dérivés coumariniques, proprement dits.

Acide éthylcoumarinique $C^6H^4 \begin{matrix} OC^2H^5 \\ \diagdown \quad | \\ CH=CH-CO^2H \end{matrix}$ — On dissout dans l'alcool absolu 3^{gr},2 de sodium et 10 grammes de coumarine, puis on y ajoute 12 grammes d'iodure d'éthyle; on fait bouillir quelques heures et l'on distille. Le résidu devient cristallin par le refroidissement. Sa solution aqueuse, additionnée de HCl, fournit l'acide éthylcoumarinique. Celui-ci cristallise dans l'eau bouillante en lamelles blanches; dans l'alcool, en grandes tables brillantes, fusibles à 101-102°. Soumis à la distillation, il fournit

vers 230°, avec dégagement de CO², un produit huileux qui reste liquide, puis à 330° une huile qui se concrète dans le récipient. Le produit distillé se dissout en partie dans CO³Na², une autre portion se sépare sous forme d'une huile qui, après avoir été dissoute dans l'éther, se transforme en une masse amorphe, qui n'a pas été étudiée. Le produit dissout dans la soude est l'*acide éthylcoumarique*. Cet acide, précipité par HCl, cristallise dans l'alcool aqueux en longues aiguilles incolores et soyeuses, fusibles à 131°,5-132°,5, peu solubles dans l'eau bouillante. Il est identique avec celui qui résulte de l'action de l'iodure d'éthyle sur l'acide orthocoumarique.

L'*éthylcoumarinate de calcium* (C¹¹H¹¹O³)²Ca+2H²O cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles étoilées; 100 parties d'eau dissolvent 2^{gr},15 de ce sel. L'*éthylcoumarate* (même composition) cristallise en grandes aiguilles dures; 100 parties d'eau en dissolvent 0^{gr},43. L'*éthylcoumarate de baryum* (C¹¹H¹¹O³)²Ba+2H²O est très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne en grandes aiguilles brillantes. L'*éthylcoumarate*, avec 4H²O se présente en cristaux mamelonnés, assez peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool.

L'oxydation des deux acides isomères par le permanganate fournit l'aldéhyde éthylsalicylique et l'acide éthylsalicylique.

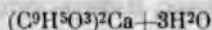
L'amalgame de sodium transforme les deux acides en *acide éthylmélilotique* C⁶H⁴ < $\begin{matrix} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{CH}^2\text{-CH}^2\text{.CO}^2\text{H} \end{matrix}$ identique avec celui qu'on obtient par l'éthylation de l'acide mélilotique. Cet acide cristallise dans l'alcool faible en aiguilles brillantes, fusibles à 80-80°,5, très peu solubles dans l'eau bouillante. L'*éthylmélilotate de baryum* est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et cristallise en petites aiguilles anhydres. Le *sel de calcium* (C¹¹H¹³O³)²Ca+2H²O forme des agrégations prismatiques volumineuses, à facettes brillantes.

Les acides éthylcoumarinique et éthylcoumarique donnent un seul et même dérivé d'addition bromé C¹¹H¹³Br²O³, peu soluble dans le sulfure de carbone et se déposant en petits cristaux fusibles à 155°. Cette identité du dérivé bromé d'addition est contraire à ce qu'a annoncé M. Perkin, relativement aux *acides méthylcoumarique* et *méthylcoumarinique* qui, d'après lui, sont différents. Les auteurs ont, au contraire, reconnu l'identité des deux dérivés bromés de ces acides. Dans ces deux cas, ce dérivé

fond à 162° et se dissout dans 40 parties de re de carbone.

Les réactions que l'on fait subir aux acides coumariniques et coumariques fournissent donc des produits identiques sur les deux cas et font cesser une isomérisie, qu'on peut comparer à celle des acides angélique et tiglique, et dont les formules de constitution ne rendent pas compte.

XI. — SUR L'ACIDE COUMARILIQUE; par MM. R. FITTIG et G. EBERT (p. 162 à 171). — L'acide coumarilique a été obtenu par M. Perkin. en traitant la chlorocoumarine ou la bromocoumarine par la potasse (t. 15, p. 131). Il cristallise dans l'alcool aqueux en aiguilles incolores, fusibles à 190-191°. Il distille à 310-315°. C'est un acide monobasique bien caractérisé, qui se sépare sans modification de ses sels par les acides. Le *coumarilate de baryum* $(C^9H^5O^3)^2Ba + 4H^2O$ est un précipité volumineux, cristallisable dans l'eau bouillante en lamelles nacrées; il n'est pas décomposé par l'acide carbonique. Le *sel de calcium*



cristallise en petites aiguilles. Le *sel d'argent* $C^9H^5O^3Ag$ est une poudre cristalline blanche, très peu soluble. L'acide coumarilique ne fixe ni le brome, ni HBr, mais il s'unit à H^2 , en donnant l'*acide hydrocoumarilique*. Le permanganate le détruit complètement. La potasse fondue le dédouble en *acide salicylique* et *acide acétique*.

Acide hydrocoumarilique $C^9H^6O^3$. — Cet isomère de l'acide coumarique se forme par l'action de l'amalgame de sodium. Après réduction, on acidule par HCl, on épuise la solution par l'éther et l'on fait cristalliser l'extract éthéré dans l'eau bouillante. L'acide hydrocoumarilique cristallise en petites lames nacrées, assez solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, plus volatiles avec l'eau que l'acide coumarilique. Il fond à 116°,5 et distille à 298-300°,5, mais non sans décomposition partielle (en paraissant produire du phénol).

L'hydrogène naissant ne le modifie plus. Si l'acide coumarilique constituait un acide oxyphénylpropiolique, comme l'a pensé M. Beilstein, soit $C^9H^4(OH).C \equiv C.CO.OH$, il devrait fixer successivement $2H^2$ et donner de l'acide coumarique et, finalement, de l'acide méliotique.

L'*hydrocoumarilate de baryum* $(C^9H^7O^3)^2Ba + 2H^2O$ cristallise

en tables solubles dans l'eau et ne se déshydratant qu'à 125°. Le *sel de calcium*, avec $2\text{H}^2\text{O}$, cristallise en petites tables peu solubles à froid. Le *sel d'argent* $\text{C}^9\text{H}^7\text{O}^3\text{Ag}$ est peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en petits cristaux.

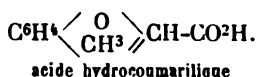
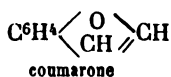
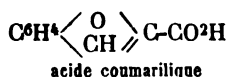
L'*hydrocoumarilate d'éthyle* $\text{C}^9\text{H}^7\text{O}^3.\text{C}^2\text{H}^5$ fond à 23° et distille à 273°; il est insoluble dans l'eau. Il ne se combine pas à la soude, qui le saponifie. L'anhydride acétique ne le modifie pas; il ne renferme donc pas de groupe oxyhydryle.

Coumarone $\text{C}^8\text{H}^6\text{O}$. — C'est le produit de dédoublement de l'acide coumarilique par la chaux à une température élevée. C'est une huile incolore, encore liquide à -18°, un peu plus dense que l'eau, insoluble dans l'eau, etc., distillable avec la vapeur d'eau.

Elle est *insoluble* dans la potasse, ce n'est donc pas un phénol. Elle ne s'unit pas à l'hydrogène, mais fixe aisément Br^2 pour donner le *dibromure de coumarone* $\text{C}^8\text{H}^6\text{OBr}^2$, qui fond à 86° et qui se décompose spontanément après quelques jours.

L'acide hydrocoumarilique ne se décompose pas nettement sous l'influence de la chaux; il donne surtout du phénol.

Les caractères ci-dessus conduisent les auteurs à assigner les formules ci-dessous aux composés décrits :



XII. — SUR LES ACIDES HYDROPIPÉRIQUE ET PIPERHYDRONIQUE; par M. Eug. BURI (p. 171 à 179). — La réduction de l'acide pipérique par l'amalgame de sodium fournit l'acide hydropipérique, étudié par MM. Forster, Fittig et Mielck. Ces auteurs n'ont pas remarqué qu'on obtient ainsi deux acides hydropipériques isomériques. Seulement, ces isomères α et β ne se forment pas simultanément si l'on neutralise de temps à autre la réaction alcaline par l'acide chlorhydrique. L'*acide α -hydropipérique*, déjà connu, fond à 78°. L'*acide β* , qui se forme en plus petite quantité, fond à 130-131°. Il est beaucoup moins soluble que l'acide α dans l'eau, l'alcool, etc. Il cristallise dans l'alcool fort en courtes aiguilles; dans l'alcool faible en longues aiguilles groupées en amas tubulaires. Le *sel de calcium β* , très peu soluble à froid, cristallise dans l'eau bouillante en faisceaux de fines aiguilles. Il en est de même du sel α . Le *sel d'ammonium β* est beaucoup plus soluble que le sel α ; il cristallise en aiguilles

déliées par le refroidissement ; le *sel* α est en très fines aiguilles ou en paillettes.

L'acide α est complètement transformé en acide β lorsqu'on le chauffe à 100° avec de la soude au dixième.

Action du brome. — L'acide α -hydropipérique $C^{12}H^{12}O^4$ est converti par le brome, à 0° , en acide *dibromopiperhydronique* $C^{12}H^{12}O^4Br^2$ (Fittig et Mielck, t. 22, p. 396). L'acide β se comporte tout différemment : il y a dégagement d'acide bromhydrique et formation d'un produit de substitution, l'acide *bromo- β -hydropipérique* $C^{12}H^{11}BrO^4$. Cet acide cristallise dans la benzine bouillante en lamelles striées blanches, fusibles à $170-171^\circ$, solubles dans les carbonates alcalins.

Acide piperhydronique $C^{12}H^{14}O^4$. — On obtient cet acide saturé, encore inconnu et correspondant au dibromure de l'acide hydropipérique α , en traitant par l'amalgame de sodium l'acide β -hydropipérique ou son dérivé bromé ; dans le premier cas, il faut fréquemment neutraliser l'alcalinité de la solution (l'acide α -hydropipérique n'est plus modifié par l'amalgame). L'acide piperhydronique cristallise dans l'alcool faible en tables minces et incolores, fusibles à 96° . Son *sel de calcium* $(C^{12}H^{13}O^4)^2Ca + H^2O$, très peu soluble à froid, se dépose de sa solution bouillante en petits cristaux confus ; il ne se déshydrate pas à 100° et se décompose à 130° .

XIII. — ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'ACIDE CINNAMIQUE, par M. ERN. ERDMANN (p. 179 à 199). — Lorsqu'on fait bouillir l'acide cinnamique avec de l'acide sulfurique étendu, on obtient un nouvel acide et un hydrocarbure. Les meilleures proportions à employer sont 25 grammes d'acide cinnamique et 100 grammes d'acide sulfurique concentré qu'on étend de 104 grammes ou un demi volume d'eau. Il se dégage de l'acide carbonique, et le tube du réfrigérant ascendant se tapisse de gouttelettes huileuses. Après 4 à 8 heures, suivant la concentration de l'acide sulfurique, la réaction est complète et il ne cristallise plus d'acide cinnamique par le refroidissement, mais une huile épaisse. L'ébullition ayant lieu avec soubresauts, il faut la régulariser par l'introduction d'un fil de platine.

L'huile qui s'est séparée du mélange aqueux est dissoute dans l'éther, et la solution étherée est agitée avec une solution de carbonate de soude qui dissout le nouvel acide formé, tandis que le carbure reste dans l'éther. Pour purifier le nouvel acide, que

l'auteur nomme *acide distyrénique*, on le précipite de sa solution alcaline par un acide, on le redissout dans l'ammoniaque et on précipite la solution par le chlorure de calcium. Le distyrénate de calcium est insoluble dans l'eau bouillante et peut être facilement séparé ainsi d'une petite quantité de cinnamate.

L'acide distyrénique a pour composition $C^{17}H^{16}O^2$; il dérive de l'acide cinnamique, d'après l'équation



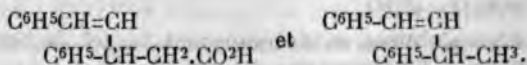
Il est très peu soluble dans l'eau et l'auteur ne l'a obtenu qu'amorphe. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, moins soluble dans la ligroïne, d'où il se dépose amorphe par le refroidissement. Il est dur à basse température, mais se ramollit à chaud pour être en pleine fusion à 50°. C'est un acide monobasique. Ses sels sont amorphes. Le *sel de calcium* renferme $(C^{17}H^{15}O^2)_2Ca$. Le *sel de baryum* $(C^{17}H^{15}O^2)_2Ba$ est un précipité pâteux qui durcit par le froid; il est assez soluble dans l'eau. Le *sel d'argent* $C^{17}H^{15}O^2Ag$ est un précipité volumineux, insoluble dans l'eau bouillante. L'*éther* $C^{17}H^{15}O^2.C^2H^5$, obtenu par l'action de HCl sur la solution alcoolique de l'acide, est un produit sirupeux, épais, ne se concrétant pas par le froid.

L'acide distyrénique distille presque sans décomposition. Il n'est pas modifié par l'amalgame de sodium et ne forme pas avec le brome de produit d'addition. L'oxydation par le mélange chromique le transforme en *acide benzoïque*.

Distyrol $C^{16}H^{16}$. — C'est le carbure produit en même temps que l'acide distyrénique. Il a déjà été préparé autrefois par M. Erlenmeyer (t. 5, p. 365). C'est un liquide incolore, à fluorescence bleue, distillant à 310-312°; sa densité est égale à 1,016 à 15° et 1,027 à 0°. Sa densité de vapeur confirme le poids moléculaire $C^{16}H^{16}$. L'oxydation le convertit en acide benzoïque. Il s'unit directement au brome pour donner le *dibromure* $C^{16}H^{16}Br^2$ qui est soluble dans l'éther, l'alcool bouillant, l'acide acétique, la ligroïne, le sulfure de carbone. Il cristallise dans l'alcool en petites aiguilles soyeuses, concentriques, qui fondent à 102°. Il régénère le distyrol par l'action de l'amalgame de sodium. Le distyrol ne distille pas sans décomposition, et si on le maintient en ébullition dans un appareil à reflux, il se décompose complètement en donnant du toluène, du styrol C^8H^8 , caractérisé par son dibromure $C^8H^8Br^2$, du cumène (isopropylbenzine), qui a été

caractérisé par son dérivé sulfonique ; enfin des produits distillant à une température élevée.

La constitution que l'auteur envisage comme la plus rationnelle pour l'acide distyrénique et pour le distyrol est représentée par les formules

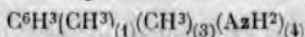


ED. W.

Sur les acides amidométaxylène sulfoniques ;

par MM. O. JACOBSEN et H. LEDDERBOGE (1).

Dans l'espoir de séparer les xylidines isomères contenues dans le produit commercial, les auteurs ont fait agir l'acide sulfurique sur la xylidine. On n'a obtenu ainsi, principalement, qu'un seul acide amidoxylène-sulfonique dérivant de la xylidine



à côté d'une très petite quantité d'un acide isomère dont le sel de baryum est moins soluble.

L'acide nitrométaxylène-sulfonique $\text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}^3)_{(1)}(\text{CH}^3)_{(3)}(\text{AzO}^2)_{(4)}(\text{SO}^3\text{H})_{(6)}$ obtenu précédemment (t. 36, p. 92) réduit par l'hydrogène sulfuré, se transforme en un dérivé amidé identique au corps obtenu en sulfonant la xylidine.

On le prépare en chauffant pendant 2 heures à 140-150° 1 partie de xylidine avec 3 parties d'acide sulfurique légèrement fumant. On verse ensuite le liquide dans de l'eau glacée, jusqu'à formation d'une masse pâteuse ; on filtre, on presse, et on transforme l'acide en sel de baryum en le faisant bouillir avec du carbonate de baryum ; on additionne la dissolution du sel de baryum de sulfate de potasse. Le sel potassique, purifié par cristallisation, est alors parfaitement pur.

L'acide libre forme une poudre cristalline incolore, peu soluble dans l'eau. Il se dissout dans 362.3 parties d'eau à 0°, et dans 136.3 à 100. Les sels sont très solubles, et cristallisent facilement.

Acide azoxylène-disulfonique $(\text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}^3)_{(1)}(\text{CH}^3)_{(3)}(\text{SO}^3\text{H})_{(6)}\text{Az})_{(4)}^2$. —

On obtient ce corps en oxydant l'amidoxyylène-sulfonate de potassium par une solution étendue de permanganate de potassium ;

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 193.

on filtre et on concentre la dissolution ; il se dépose des lamelles rouge-jaunâtre, constituées par le sel de potassium du dérivé azoïque $(C^8H^8AzSO^3K)^2 + 4H^2O$; en additionnant d'acide chlorhydrique en excès la dissolution du sel, on obtient un précipité ressemblant à de l'or mussif, qui est constitué par un sel acide $(C^8H^8AzSO^3)^2KH + 4H^2O$.

L'acide libre s'obtient en décomposant le sel de baryum par l'acide sulfurique. Il est soluble dans l'eau, peu soluble dans les liquides acides. Il cristallise dans l'eau en une masse molle formée de lamelles rouge-jaune. Traité par le chlorure stanneux, il se transforme immédiatement en dérivé amidé sous forme de composé hydrazoïque.

G. DE B.

Sur les glycolles et leurs éthers et sur les urées oxy-éthyléniques de la série crésyllique et xyllyque ;

par M. A. EHRLICH (1).

L'auteur a répété les expériences de Staats et de Cosack (2) sur l'ortho-crésylglycolle.

Il a pu confirmer les indications de Staats sur cette substance.

L'éther orthocrésylglycollique a été obtenu en faisant agir deux molécules d'ortho-toluidine sur une molécule d'éther chloracétique. On obtient un liquide incolore qui bout à 275-278°, qui est probablement le corps cherché.

En prolongeant l'action, on obtient de la dicrésyl-oxyéthylène-urée, $\begin{matrix} CH^3 - AzH - C^7H^7 \\ | \\ CO - AzH - C^7H^7 \end{matrix}$, sous la forme de magnifiques cristaux fusibles à 91-92°, solubles dans l'alcool et dans l'éther, insolubles dans l'acide chlorhydrique et dans l'eau.

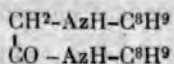
Xylylglycolle $C^{10}H^{13}AzO^2$. On l'obtient en mélangeant des dissolutions étherées d' α -méta-xylidine et d'acide chloroacétique. Le liquide se sodifie en une masse cristalline ; on chasse l'éther en chauffant au bain-marie, et on chauffe avec l'eau jusqu'à formation d'acide chlorhydrique. Le corps formé se sépare par le refroidissement de la solution filtrée, sous forme de prismes incolores, fusibles à 132-134°.

On obtient l'éther correspondant sous forme d'huile incristallisable en chauffant jusqu'à formation d'acide chlorhydrique, deux molécules de xylidine avec une molécule d'éther chloracétique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 18, p. 204.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 137 et 1091.

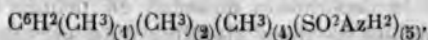
En prolongeant l'action, on obtient facilement l'urée



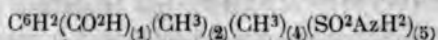
qui cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 128°, solubles dans l'éther et dans l'alcool, insolubles dans l'eau. G. DE B.

Sur les acides-phénols et les acides sulfamiques dérivant du pseudo-cumène; par MM. O. JACOBSEN et H. MEYER (1).

Lorsqu'on oxyde la pseudo cumène-sulfamide



par l'acide chromique, ou le permanganate en dissolution alcaline, il se forme d'abord de l'*acide sulfamine-xylique*



Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles fusibles à 268°. Le sel de potassium cristallise avec une molécule H²O en tables rhombiques, le sel ammoniacal forme de petites aiguilles.

Chaufié à 210° avec de l'acide chlorhydrique concentré, l'acide sulfamine-xylique se transforme en acide xylique, fusible à 126°,5 ; il se forme en même temps une petite quantité de métaxylène, produit d'une réaction plus énergique. Le même acide xylique prend naissance par la fusion potassique du dérivé sulfamique.

Acide sulfamine-xylidique $\text{C}^6\text{H}^2(\text{CO}^2\text{H})_{(1)}(\text{CH}^3)_{(2)}(\text{CO}^2\text{H})_{(4)}(\text{SO}^2\text{AzH}^2)_{(5)}$.

— On obtient ce corps en oxydant par le permanganate en excès le sel de potassium de l'acide sulfamine-xylique sous forme d'aiguilles ou de prismes fusibles à 295-300° en se décomposant. Cet acide est très soluble dans l'eau, l'alcool et dans l'éther. Fondu avec l'hydrate de potassium, il se transforme en *acide oxyxylidique*, $\text{C}^6\text{H}^2(\text{CO}^2\text{H})_{(1)}(\text{CH}^3)_{(2)}(\text{CO}^2\text{H})_{(4)}(\text{OH})_{(5)}$.

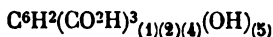
L'acide oxy-xylidique est peu soluble dans l'eau, même à chaud ; l'alcool et l'éther le dissolvent aisément. Il fond à 285-290° en se décomposant en acide carbonique et en paracrésol. Son sel de zinc est plus soluble à froid qu'à chaud. Le chlorure ferrique colore la dissolution d'acide oxy-xylidique en rouge foncé. En général, les réactions de l'acide oxy-xylidique ont une grande analogie avec celle des acides oxy-acétiques.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 190.

L'acide sulfamine-xylidique est susceptible d'être oxydé complètement ; en chauffant pendant plusieurs jours au bain-marie le sel de potassium avec $2\frac{1}{4}$ fois son poids de permanganate, le dernier groupe méthyle est oxydé ; on décompose l'excès de permanganate par addition d'alcool, on filtre, on modifie par l'acide acétique et on précipite la liqueur par l'acétate de plomb.

En décomposant le sel plombique par l'hydrogène sulfuré, on obtient un mélange d'acide sulfamine-trimellique et de sel de potassium de l'acide sulfotrimellique. Ce dernier se sépare par évaporation de la dissolution aqueuse en primes courts à côté d'une petite quantité de fines aiguilles d'un sel acide dont on se sépare par cristallisation. Ce sel, $C^6H^2(CO^2H)^3SO^3K$, est peu soluble dans l'eau froide. L'eau amère contient l'acide sulfamine-trimellique $C^6H^2(CO^2H)^3(SO^2AzH^2)$, qui cristallise difficilement.

L'acide sulfamine-trimellique et l'acide sulfotrimellique, fondus avec la potasse, fournissent l'acide oxytrimellique



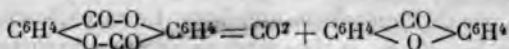
Ce corps forme des cristaux volumineux, incolores, solubles dans l'eau, l'alcool et dans l'éther. Il fond à 240-245° en se décomposant. Chauffé à 230-240° avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se scinde en acides carbonique et métaoxybenzoïque. Il est coloré en rouge par le chlorure ferrique. Le sel ammoniacal est précipité en blanc par le nitrate d'argent, en vert par le sulfate de cuivre ; le sel de cuivre est décomposé par l'eau bouillante ; il se forme un sel basique d'un vert jaunâtre. Le sel de plomb est blanc et tout à fait insoluble. Les sels de zinc ne précipitent pas les dissolutions d'acide oxytrimellique. Distillé sur de la chaux vive, il se scinde en acide carbonique et en phénol. G. DE B.

Sur la préparation de l'oxyde de diphenylène-acétone ;
par M. W. H. PERKIN (1).

Lorsqu'on chauffe de l'acide salicylique avec de l'anhydride acétique, il se forme une masse vitreuse qui est probablement constituée par de la salicylide. Ce corps fournit, par la distillation sèche, un produit huileux, qui se solidifie par le refroidissement en une masse cristalline. On la purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient en définitive de belles aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 173°.5.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 339.

Ce corps est identique à la matière obtenue par Merz et Weith en oxydant l'oxyde de méthylène-diphényle, et par Richter en distillant le salicylate de potassium avec l'oxychlorure de phosphore ; sa formation peut être exprimée par l'équation :



Le rendement atteint jusqu'à 40 0/0 du rendement théorique.

G. DE B.

Sur l'acide o-bétooxynaphtoyl-benzoïque ; par M. H. WALDER (1).

Lorsqu'on oxyde le β -dinaphtol par le permanganate de potassium en solution alcaline, on obtient un acide ayant pour formule $\text{C}^{18}\text{H}^{12}\text{O}^4$. On ajoute peu à peu la quantité théorique d'oxydant en chauffant légèrement au bain-marie ; on filtre et on épuise le précipité d'oxyde de manganèse par l'eau bouillante jusqu'à ce que le liquide aqueux ne précipite plus par l'acide chlorhydrique.

On réunit les liquides et on additionne d'acide chlorhydrique ; le corps formé se précipite ; on le purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool. On obtient des prismes soyeux, fusibles à 256° en brunissant.

La substance est un acide monobasique ; on a préparé différents sels, ainsi que l'éther méthylique et éthylique.

L'éther méthylique $\text{C}^{18}\text{H}^{11}\text{O}^3\text{OCH}^3$ se prépare en traitant le sel d'argent $\text{C}^{18}\text{H}^{11}\text{O}^4\text{Ag}$, par l'iodure de méthyle ; il forme des prismes doués d'un éclat vitreux, fusibles à 199° .

L'éther éthylique s'obtient en traitant la solution alcoolique de l'acide par l'acide chlorhydrique sec. On obtient des aiguilles satinées, fusibles à 208° .

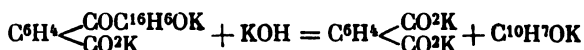
Dérivé acétylé. On l'obtient par l'action de l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium. Il forme des cristaux prismatiques, fusibles à 170° . Ce corps est doué de propriétés nettement acides ; il se dissout aisément dans les alcalis ; les acides minéraux précipitent ces dissolutions.

Action de la potasse en fusion sur l'acide $\text{C}^{18}\text{H}^{12}\text{O}^4$. — En soumettant une partie d'acide à la fusion avec quatre-cinq parties de potasse, en maintenant la température aussi basse que possible, on obtient une masse brune, entièrement soluble dans l'eau. On précipite la dissolution par l'acide chlorhydrique ; le précipité est repris à

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 299.

froid par le carbonate de soude, qui le dissout en partie ; le liquide filtré est additionné d'acide chlorhydrique et épuisé par l'éther ; on évapore la dissolution étherée, et on soumet le résidu à la sublimation. On obtient de longues aiguilles, fusibles à 128°, constituées par de l'*anhydride phtalique*. Le corps, insoluble dans le carbonate de sodium, se dissout dans une grande quantité d'eau bouillante ; par le refroidissement, il cristallise des lamelles incolores, fusibles à 122°, identique avec le β -*naphtol*.

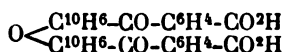
L'acide $C^{18}H^{12}O^4$ est donc scindé par la potasse en fusion, en acide ortho-phtalique et en β -naphtol ; c'est de l'*acide β -oxynaphtoylbenzoïque* ; la décomposition peut être exprimée par l'équation suivante :



Acide orthobétaoxynaphtoyltoluique $C^8H^4 \begin{smallmatrix} \swarrow CH^3C^{10}H^6OH \\ \searrow CO^2H \end{smallmatrix} : -$

On obtient ce corps en chauffant pendant 2-3 heures, à 190-200°, de l'acide oxynaphtoylbenzoïque avec un excès d'acide iodhydrique et de phosphore amorphe. On épuise le produit de la réaction par le carbonate de sodium en solution diluée, et on précipite le liquide filtré par l'acide chlorhydrique. L'acide obtenu est purifié par cristallisation dans l'acide acétique. Il forme des prismes fusibles à 261° en brunissant ; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans l'acide acétique cristallisable.

Action du chlorure de zinc sur l'acide ortho- β -oxynaphtoylbenzoïque. — On chauffe en vase clos pendant 4-6 heures à 210-230° une partie d'acide avec quatre parties de chlorure de zinc. Le produit de la réaction est constitué par une masse rouge, amorphe, qu'on lave à l'acide chlorhydrique étendu pour la débarrasser du chlorure de zinc. Le résidu est dissous dans l'alcool et précipité par l'eau ; on achève la purification en faisant cristalliser le produit dans du chloroforme bouillant. On obtient, en définitive, des cristaux incolores, brillants, fusibles à 146° ; le composé a pour formule $C^{36}H^{22}O^7$; sa constitution est peut-être exprimée par le schéma :



L'acide oxynaphtoylbenzoïque, distillé sur de la chaux sodée, ou chauffé en vase clos avec ce réactif, se transforme en corps bien cristallisés, fusibles à 108 et à 114°, dont la formule empirique

est $C^{16}H^{12}O$ et $C^{17}H^{12}O^2$; ces corps seront l'objet d'une étude ultérieure plus approfondie.

L'acide oxynaphtoylbenzoïque chauffé avec de la diméthylaniline et du chlorure de zinc, donne une matière colorante verte ; chauffé avec de la résorcine, il se transforme en un corps qui cristallise en prismes bruns, solubles en rouge-cerise dans les alcalis.

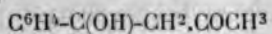
G. DE B.

Sur l'addition d'acétone sous l'influence des bases alcalines :

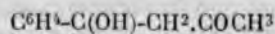
par **M. F.-R. JAPP** (1).

L'auteur a décrit, il y a quelque temps, un corps qu'il a nommé *phénanthrène-quinacétone* ; ce corps dérive de la *phénanthrène-quinimidacétone*, qui s'obtient elle-même en faisant agir un mélange d'ammoniaque et d'acétone sur la phénanthrène-quinone.

Il attribue à ces deux corps les formules de structure suivantes :

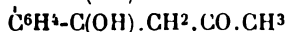
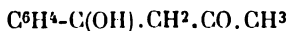


Phénanthrène-quinacétone



Phénanthrène-quinimidacétone

Lorsqu'on fait agir l'acétone sur la phénanthrène-quinone en présence de potasse caustique, la réaction a lieu d'une tout autre manière qu'avec l'ammoniaque. Il se forme un produit d'addition qui possède la constitution.



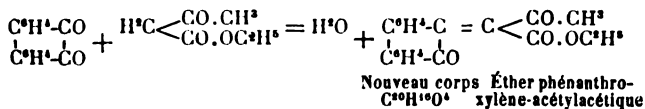
Il cristallise en prismes fusibles à 187° en se décomposant.

G. DE B.

Sur un produit de condensation de la phénanthrène-quinone avec l'éther acétylacétique ; par **MM. F.-R. JAPP**

et **F.-W. STREATFIELD** (2).

Lorsqu'on chauffe à 100° un mélange de phénanthrène-quinone d'éther acétyl-acétique et d'ammoniaque on obtient un corps qui cristallise en aiguilles, fusibles à $184^\circ, 5 - 185^\circ, 5$, ayant pour formule $C^{20}H^{16}O^4$. Il s'est formé d'après l'équation :



Nouveau corps Éther phénanthro-
 $C^{20}H^{16}O^4$ xylène-acétylacétique

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 282.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 275.

L'ammoniaque agit donc comme corps déshydratant. D'après les travaux de Claisen, il était à prévoir que la potasse agirait d'une manière analogue.

L'expérience a complètement vérifié ces prévisions.

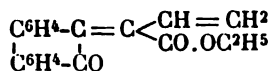
On s'est arrêté au procédé suivant :

On chauffe légèrement un mélange de 100 parties de phénanthrène-quinone avec 90 parties d'éther acétyl-acétique et 150 cc. de solution KOH au $\frac{1}{6}$; la réaction a lieu avec dégagement de chaleur. Le corps formé est soumis à l'ébullition avec l'eau, lavé à l'alcool et purifié par cristallisation dans la benzine.

On obtient ainsi des aiguilles soyeuses, qui fondent à 185° en se décomposant. La substance est soluble dans l'alcool, l'acide acétique et surtout dans la benzine bouillante. La potasse la décompose. Le brome paraît donner un produit d'addition de la formule $C^{20}H^{16}O^4Br^2$.

Un mélange de phosphore amorphe et d'acide iodhydrique réagit sur la substance à froid ; on obtient un produit de réduction qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

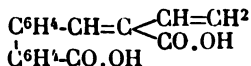
Il se présente alors sous forme d'aiguilles groupées, incolores, fusibles à 124° . Les auteurs lui attribuent la formule :



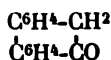
Éther β -phénanthroxylène-isocrotonique

En poussant l'action du corps réducteur jusqu'à sa dernière limite, on obtient un acide qui n'a pas été étudié.

Le produit de réduction, traité par la potasse caustique, est saponifié ; il fixe en même temps les éléments d'une molécule d'eau en se transformant en un acide dibasique, fusible à 295° , dont la formule de structure est probablement :



Soumise à l'oxydation, cette substance ne donne pas de phénanthrène-quinone, comme les corps précédemment décrits. Chauffée entre deux verres de montre elle donne un sublimé formé d'aiguilles incolores, fusibles à 213° dont la formule est $C^{14}H^{10}O$. Ce corps a probablement pour formule de structure :



G. DE B.

De l'action des chlorures de phosphore sur la phénanthrène-quinone ; par M. B. LACHOWICZ (1).

Si on mélange des quantités équimoléculaires de phénanthrène-quinone et de pentachlorure de phosphore, il se fait, au bout de quelque temps, une vive réaction ; la masse entière entre en fusion et se prend en cristaux par le refroidissement. On la purifie par des cristallisations répétées dans le chloroforme bouillant ; on obtient ainsi des prismes rhombiques, d'un jaune clair. Ils sont constitués par une acétone dichlorée $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CCl}^2 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CO} \end{array}$. Lorsqu'on emploie un excès de pentachlorure de phosphore, on obtient surtout des substances résineuses rouges.

La phénanthrène-quinone dichlorée fond à 165° en se décomposant. Elle se dissout aisément dans le chloroforme et la benzine, moins facilement dans l'éther et dans l'alcool froid. Lorsqu'on la chauffe avec de l'alcool, elle se décompose avec formation d'un corps cristallisant en croûtes orangées. Elle se comporte envers les acides et les bases alcalines comme la phénanthrène-quinone. Additionnée de potasse alcoolique, elle s'oxyde lentement à l'air en se transformant en acide diphénique.

Cette oxydation est accompagnée d'une phosphorescence assez intense.

Le dichlorure de phosphore transforme la phénanthrène-quinone, en un corps qui cristallise en aiguilles blanches très altérables à l'air.

G. DE B.

Sur la colchicine et la colchicine (note préliminaire) ; par M. S. ZEISEL (2).

Les acides sulfurique et chlorhydrique très étendus transforment la colchicine en colchicine et en une autre base amorphe, à laquelle l'auteur donne le nom d'*apocolchicine*. Cette dernière base prend également naissance par l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur la colchicine à 110-120° ; il se forme du chlorure de méthyle dans cette dernière réaction.

L'apocolchicine se dissout dans les acides en formant des sels amorphes, et dans les alcalis caustiques en donnant des solutions jaunes. Elle est peu soluble dans l'eau froide, très soluble

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 330.

(2) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 162.

dans l'eau chaude; ses solutions donnent des précipités amorphes avec l'acide picrique, l'acide phosphotungstique, l'acide phosphomolybdique, le chlorure de platine, le chlorure ferrique, l'iodure de potassium ioduré; elles ne précipitent pas par le tannin. Chauffée longtemps à 150° avec de l'acide chlorhydrique fumant, l'apocolchicine fournit une substance amorphe douée de propriétés acides; la chaleur décompose cette base avec dégagement de vapeurs à odeur de triméthylamine; la fusion avec la potasse la transforme en un corps volatil avec la vapeur d'eau et précipitant par le sous-acétate de plomb.

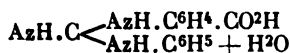
Enfin, l'hydrogène naissant fournit, avec la colchicine, la colchicine et l'apocolchicine, des matières amorphes qui seront étudiées ultérieurement.

AD. F.

Sur des créatines de la série aromatique; par M. P. GRIESS (1).

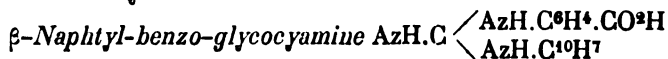
On obtient des créatines aromatiques en faisant agir l'acide *cyano-carbimido-amidobenzoïque* (2) sur des monoamines ou des diamines aromatiques.

Phényl-benzo-glycocyamine.



On ajoute peu à peu l'acide cyano-carbimidoamidobenzoïque à 3-4 fois son poids d'aniline bouillante; on maintient l'ébullition jusqu'à ce qu'il n'y ait plus formation d'acide cyanhydrique. On précipite le produit formé par de l'alcool et on le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. On obtient ainsi de fines aiguilles blanches ou des lamelles, insolubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles dans les acides minéraux dilués ainsi que dans les bases alcalines. Ce produit est probablement identique à la phénylbenzo-créatine décrite récemment par Traube.

Son chlorhydrate est très soluble et cristallise difficilement.



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 336.

(2) L'acide cyano-carbimido-amidobenzoïque a été décrit il y a quelque temps par l'auteur (*Berichte*, t. 11, p. 1986) qui avait admis qu'il était isomère avec le *percyanure d'acide amidobenzoïque* (*Ann. d. Chem.* t. 113, p. 332). Il attribue maintenant à ce dernier la formule $2(\text{AzH.C}^6\text{H}^4.\text{COOH}), 2\text{CAz}$ tandis que l'acide cyano-carbimido-amidobenzoïque a pour formule:

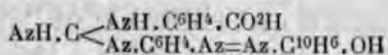


On l'obtient d'une manière analogue au corps précédent en remplaçant l'aniline par la β -naphtylamine. Elle forme des cristaux sphériques, peu solubles dans l'eau et les dissolvants usuels. Le chlorhydrate est lui-même peu soluble, et cristallise en lamelles hexagonales.

Amidophénylbenzo-glycocyamine $AzH.C < \begin{matrix} AzH.C^6H^4.CO^2H \\ AzH.C^6H^4.AzH^2 \end{matrix}$

On l'obtient par l'action de la para-phénylène-diamine sur l'acide cyano-carbimido-amidobenzoïque.

Elle forme des prismes grisâtres. Son chlorhydrate est très soluble dans l'eau. Traitée par l'acide nitreux, elle se transforme en un corps diazoïque, qui se combine au naphтол en donnant un produit dont la formule est



G. DE B.

Sur la présence de l'alcool méthylique dans les produits de la distillation sèche de la colophane;

par MM. W. KEBE et J. LWOFF (1).

Le liquide acide provenant de la distillation sèche de la colophane est neutralisé par la chaux, et on en distille le tiers; on redistille jusqu'au tiers le liquide obtenu, et on répète l'opération jusqu'à ce qu'on obtienne un liquide combustible. La portion de ce liquide bouillant au-dessous de 90° est séchée sur du sulfate de cuivre déshydraté, puis rectifiée sur du sodium; on a ainsi un liquide incolore, bouillant à 61-69°, et présentant toutes les propriétés de l'alcool méthylique. On en obtient 50 grammes environ avec 150 kilogrammes de colophane.

A. F. B.

Oxydation de la cynurine et de l'acide cynurénique;

par M. M. KRETSCHY (2).

En oxydant la cynurine ou l'acide cynurénique (voy. t. 36, p. 520), par le permanganate de potassium à la température de 60-80°, l'auteur a obtenu l'acide cynurique $C^9H^7AzO^5$. Ce corps est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Chauffé dans un tube capillaire, il donne, à 183-185°, un sublimé blanc, se boursoufle à 188-189°, et brunit sans fondre vers 250°.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 351.

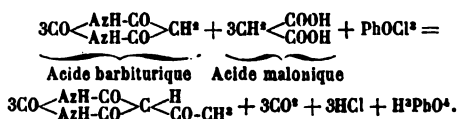
(2) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 156.

Ses solutions donnent, avec les sels d'argent, de mercure, de plomb et de cuivre, des précipités à peu près insolubles. Le sel d'argent se présente en prismes microscopiques, et a pour composition $C^9H^3AzO^5Ag^2$.

AD. F.

Sur les dérivés de l'acide barbiturique; par MM. M. CONRAD et GUTHZEIT (1).

Acide barbiturique. — Lorsqu'on prépare l'acide barbiturique (malonylurée) par la méthode de M. Grimaux (t. 31, p. 64), on obtient un produit secondaire qui se dépose, sous la forme d'une poudre jaune, de la solution aqueuse bouillante du produit de la réaction. M. Grimaux le considère comme un produit de condensation de la malonylurée; il renferme $C^3H^3AzO^3$ et fournit l'acide barbiturique dibromé lorsqu'on le soumet à l'action du brome. Cette réaction amène les auteurs à doubler la formule $C^3H^3AzO^3$; on aurait ainsi un corps de la composition de l'acide acétobarbiturique, $C^6H^6AzO^4$; pendant la réaction de l'oxychlorure de phosphore sur le mélange d'acide malonique et d'urée, on observe un dégagement d'acide carbonique; la formation de cet acide pourrait être représentée par l'équation :



Acide éthylbarbiturique $CO \begin{array}{c} \text{AzH-CO} \\ \text{AzH-CO} \end{array} < C \begin{array}{c} H \\ \text{C}^2H_5 \end{array}$. — On mélange dans une capsule de platine parties égales d'urée, d'oxychlorure de phosphore et d'acide éthylmalonique; au bout de quelques minutes, il se produit une vive réaction. Après refroidissement, on ajoute un peu d'eau et on exprime le magma. On fait cristalliser le résidu dans l'eau et l'alcool et on obtient de beaux prismes fusibles à 190^0 ; c'est l'acide éthylbarbiturique.

En mélangeant ce corps avec de l'eau et du brome, on obtient le dérivé monobromé, soluble dans l'éther.

Acide benzylbarbiturique $CO \begin{array}{c} \text{AzH-CO} \\ \text{AzH-CO} \end{array} < C \begin{array}{c} C^7H^7 \\ H \end{array}$. — On le prépare comme le précédent à l'aide de l'acide benzoylmalonique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2844.

Cristaux prismatiques, fusibles à 206°, solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool chaud.

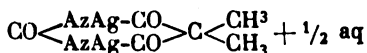
Malonylurée monoargentique $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzH-CO} \\ \text{AzH-CO} \end{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{Ag} \end{smallmatrix}$. — Dans leurs travaux sur l'acide et l'éther malonique, MM. Baeyer, Claisen et les auteurs ont fait ressortir la facilité avec laquelle les deux atomes d'hydrogène du groupe méthène, CH^2 , peuvent être remplacés par le brome, le groupe AzO , et même par des métaux. On connaît déjà la malonylurée diargentique, $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzH-CO} \\ \text{AzH-CO} \end{smallmatrix} \text{CAg}^2$, dont la constitution a été démontrée par sa transformation en acide barbiturique diméthylé.

La combinaison monoargentique se prépare en ajoutant la quantité théorique de nitrate d'argent à une dissolution d'acide barbiturique dans l'eau additionnée d'une quantité correspondante d'ammoniaque. En agitant, il se produit une masse gélatineuse, et au bout d'un certain temps, la malonylurée argentique se précipite sous la forme de flocons.

On a préparé un dérivé analogue de l'acide acétobarbiturique.

Acide diméthylbarbiturique $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzH-CO} \\ \text{AzH-CO} \end{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$. — On le prépare en chauffant la combinaison diargentique avec un mélange d'iodure de méthyle et d'alcool méthylique.

En additionnant la solution aqueuse de ce corps, à réaction légèrement acide, de la quantité théorique d'ammoniaque et de nitrate d'argent, on obtient une masse gélatineuse, qui redevient liquide; finalement, il se forme un précipité rouge. L'analyse du produit ainsi formé correspond à la formule



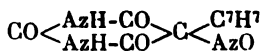
Ce dérivé, dont la constitution est analogue à celui de l'acide parabanique, est susceptible d'être transformé en acide tétraméthylbarbiturique.

Acide diéthylbarbiturique $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzH-CO} \\ \text{AzH-CO} \end{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$. — On le prépare comme le précédent, à l'aide de l'iodure d'éthyle. Corps cristallin, fusible à 182°, soluble dans l'éther et l'alcool chaud.

Acide violurique. — Ce dérivé nitrosé de l'acide barbiturique contient un atome d'hydrogène qui peut être substitué. En trai

tant l'acide barbiturique en solution aqueuse par le nitrite de potassium et le nitrate d'argent, on obtient le dérivé monoargentique (rendement théorique).

Chauffé en solution alcoolique avec le chlorure de benzyle, celui-ci fournit l'acide *benzylviolurique*, fusible à 226°, qui cristallise dans l'eau et l'alcool, sous la forme d'écailles brillantes. Lorsqu'on chauffe ce corps avec la potasse caustique, on obtient l'acide benzylnitrosomalonique. La constitution



est donc clairement démontrée.

H. G.

Sur la saccharine et l'acide saccharique ; par M. H. KILIANI (1).

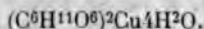
L'auteur recommande le procédé suivant pour la préparation de la saccharine : On dissout 1 kilogramme de sucre de canne *inverti* dans 9 litres d'eau froide, et on ajoute peu à peu 100 grammes d'hydrate de calcium pulvérisé. On abandonne le liquide pendant 15 jours dans un flacon bouché, en agitant fréquemment ; on ajoute alors de nouveau à la solution rougeâtre 400 grammes d'hydrate de calcium. En agitant on obtient un précipité d'un sel calcaire volumineux ; au bout d'un à deux mois, le mélange réduit moins énergiquement la liqueur de Fehling. On filtre aussitôt, on sature par l'acide carbonique et on précipite le reste de la chaux par l'acide oxalique. On évapore la solution filtrée jusqu'à consistance sirupeuse, et on obtient, par refroidissement, une abondante cristallisation de saccharine ; le produit est recristallisé dans l'eau bouillante. Avec 1 kilogramme de sucre de canne, on obtient 100 grammes environ de saccharine pure.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution de saccharine, celle-ci devient acide ; en neutralisant plusieurs fois et en continuant l'ébullition, on parvient ainsi à transformer toute la saccharine en sel de l'acide saccharique. En décomposant le sel calcaire de cet acide par l'acide oxalique, on obtient 98 0/0 d'acide saccharique libre ; cet acide n'est pas stable et se décompose partiellement en eau et anhydride lorsqu'on évapore ses dissolutions aqueuses.

Le sel *potassique*, $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{O}^6\text{K}$, cristallise de ses solutions concentrées sous la forme de tables.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2953.

Les sels de *calcium* et de *zinc* ne cristallisent pas. Le sel de *cuivre*, obtenu en faisant bouillir une solution aqueuse de saccharine avec du carbonate de *cuivre*, renferme



Lorsqu'on chauffe à 35° une partie de saccharine avec trois parties d'acide nitrique ($d=1,375$), il se produit ordinairement au bout de 24-36 heures une oxydation lente, accompagnée d'un dégagement d'acide hypoazotique ; lorsque celui-ci a pris fin, le mélange contient de l'acide acétique. On évapore jusqu'à ce qu'un nouveau dégagement se produise, on étend et on répète l'opération jusqu'à ce qu'on obtienne un liquide sirupeux exempt d'acide nitrique. On élimine l'acide oxalique en faisant bouillir la dissolution étendue avec le carbonate de chaux et on évapore le liquide filtré jusqu'à consistance sirupeuse ; par refroidissement, on obtient une masse cristalline, soluble dans l'éther ; en évaporant ce dissolvant, il reste un mélange de tables et de cristaux rhombiques, qu'on lave avec l'éther et qu'on dissout finalement dans l'eau, pour obtenir des prismes brillants, longs de 15 millimètres. Ces cristaux ont une réaction fortement acide et ressemblent beaucoup à l'acide citrique. La dissolution aqueuse est lévogyre et ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Les analyses du produit séché à l'air correspondent à peu près à la formule $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^7$; ce corps perd à 100° une molécule d'eau.

Pour neutraliser la dissolution aqueuse, il faut une quantité de potasse normale correspondant à la proportion $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^7:\text{KOH}$; c'est donc un acide monobasique ; c'est en même temps une lactone, car, en faisant bouillir cette dissolution neutralisée, elle redevient acide, et il faut ajouter une nouvelle quantité de potasse normale équivalente à la première. On obtient un résultat analogue en faisant bouillir l'acide avec de l'eau de chaux ; ce sel calcique a pour formule $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^7\text{Ca}$.

L'auteur propose de nommer *saccharone* le corps $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^6$ et *acide saccharonique* l'acide $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^7$ correspondant.

En traitant cet acide par l'oxyde d'argent, on obtient de l'acide acétique et pas trace d'acide glycolique ; l'auteur en conclut que le groupe CH^2OH contenu dans la saccharine a été transformé, pendant l'oxydation, en carboxyle COOH , ce qui concorde parfaitement avec les propriétés du nouvel acide.

D'après M. Cuisinier, il se forme de la saccharine lorsqu'on

fait bouillir les glucoses avec les acides étendus. L'auteur a cherché en vain à répéter cette expérience. M. Cuisinier a également annoncé qu'en abandonnant à un long repos une solution de glucose saturée de chaux, il ne se forme qu'un corps réducteur neutre, non étudié, et le sel calcique de l'acide saccharique. L'auteur a observé une réaction plus complexe et obtenu en même temps du lactate de chaux et le sel d'un acide inconnu. H. G.

Contribution à l'étude de la formation des anilides ;

par M. G. TOBIAS (1)

L'auteur, qui a décrit récemment un certain nombre d'anilides, fait ressortir à ce propos que les formanilides prennent bien plus facilement naissance que les acétanilides correspondantes. Lorsqu'on chauffe l'aniline avec la quantité théorique d'acide formique à 15,70/0, on obtient 79 0/0 de la théorie en formanilide ; dans les mêmes conditions, on n'obtient avec un acide acétique à 15 0/0 que 18 0/0 d'acétanilide.

C'est, du reste, la quantité d'anilide formée qui semble exercer la plus grande influence sur la marche de la réaction ; en chauffant molécules égales d'acide acétique cristallisable et d'anilide, on n'obtient que 85 0/0 d'acétanilide ; les 15 parties d'acide acétique non employées forment avec les 25,5 parties d'eau de la réaction un acide à 37 0/0. Ceci semblerait donc prouver que cet acide étendu ne peut plus concourir à la formation d'acétanilide ; mais les expériences de l'auteur démontrent qu'en chauffant de nouveaux mélanges d'aniline et d'acides à 30-15 0/0 d'acide acétique, on obtient 20 à 18 0/0 de la théorie en acétanilide.

Cette action distincte des acides formique et acétique serait due, d'après l'auteur, aux différences de propriétés des sels des amines. Les solutions aqueuses de formiate d'aniline ne sont pas décomposées par l'addition d'une grande quantité d'eau. L'aniline n'est, au contraire, pas totalement soluble dans un acide acétique à 15 0/0, et l'eau précipite facilement l'aniline de ses dissolutions dans l'acide acétique.

H. G.

Sur la métatoluidine et sur quelques-uns de ses dérivés ;

par M. A. EHRlich (2).

L'auteur examine en détail les deux méthodes de préparation de la métatoluidine et indique les précautions à observer.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2866.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2009.

Lorsqu'on emploie le procédé de MM. Beilstein et Kuhlberg (préparation du méτανitrotoluène par nitration de l'acétoparatoluide, etc.), on dissout l'acétoparatoluide dans l'acide acétique cristallisable et on ajoute la quantité théorique d'acide nitrique.

Le dérivé nitré obtenu est soumis à l'ébullition avec l'acide chlorhydrique concentré; on verse dans l'eau froide et on fait cristalliser la nitrotoluidine dans l'alcool. Pour éliminer le groupe AzH^2 , l'auteur obtient les meilleurs rendements en chauffant la nitrotoluidine avec une solution alcoolique de nitrite d'éthyle. La réduction du méτανitrotoluène s'effectue par le procédé ordinaire.

MM. Vienne et Steiner ne sont pas parvenus à obtenir la métatoluidine par la méthode de M. Widmann (t. 35, p. 428). L'auteur a, au contraire, répété ce travail avec succès.

Pour nitrer l'aldéhyde benzoïque, on dissout 110 grammes de nitrate de potassium dans l'acide sulfurique et on introduit peu à peu dans le mélange 100 grammes d'aldéhyde benzoïque. On obtient ainsi 95 0/0 d'aldéhyde benzoïque méτανitré; il est très avantageux que la température du mélange ne dépasse pas $+5^\circ$.

Lorsqu'on transforme l'aldéhyde benzoïque méτανitré en bichlorure de benzyle, en suivant les indications de M. Wiedmann, il se forme en même temps un corps très peu soluble dans l'alcool et l'éther. Aussi est-il préférable d'opérer de la manière suivante: on introduit peu à peu l'aldéhyde benzoïque méτανitré finement pulvérisé dans le perchlorure de phosphore; on laisse le mélange se solidifier; finalement on le fait fondre et on le verse dans l'eau glacée. On obtient ainsi le chlorure,



qui cristallise dans l'alcool sous la forme de fines lames incolores, fusibles à 65° .

La réduction de ce corps est l'opération qui offre le plus de difficultés dans la préparation de la métatoluidine. L'auteur ajoute de l'acide chlorhydrique à sa dissolution alcoolique, et introduit des lames de zinc; en maintenant une basse température, le dégagement d'hydrogène est régulier. A la fin, il faut chauffer avec beaucoup de prudence pour éviter la formation de bases chlorées.

Métacrésylglycocolle, $CH^2 \begin{smallmatrix} AzHC^7H^7 \\ COOH \end{smallmatrix}$. En chauffant deux molécules de métatoluidine, en dissolution dans l'éther avec une

molécule d'acide monochloracétique, le mélange se solidifie par suite de la formation du chloracétate de métatoluidine : on fait bouillir ce corps avec de l'eau jusqu'à ce qu'il se forme de l'acide chlorhydrique ; la solution colorée en vert laisse déposer par refroidissement un liquide sirupeux qui se solidifie ; on n'a pu le faire cristalliser ; en additionnant de sulfate de cuivre la solution aqueuse chaude, on obtient des cristaux brillants du sel cuivrique du métacrésylglycocolle ($C^6H^{10}AzO^2$) $^2Cu + 2H^2O$.

L'éther éthylique se prépare très facilement en chauffant pendant 15-20 minutes une molécule de chloracétate d'éthyle avec deux molécules de métatoluidine ; on obtient une masse cristalline qu'on dissout dans l'alcool et qu'on précipite par l'eau ; on lave à l'eau froide et on fait enfin cristalliser dans l'alcool. L'éther éthylique du métacrésylglycocolle, $CH^2 < \begin{smallmatrix} AzH.C^7H^7 \\ COO.C^2H^5 \end{smallmatrix} >$, ainsi préparé, se présente sous la forme de plateaux à six pans, fusibles à 68°, solubles dans l'alcool, l'éther, les acides chlorhydrique et acétique, peu solubles dans l'eau chaude.

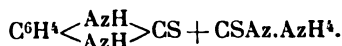
En laissant déposer pendant 24 heures une dissolution de cet éther dans l'alcool absolu, additionnée d'ammoniaque, la solution évaporée lentement laisse déposer des aiguilles : c'est l'amide du métacrésylglycocolle.

H. G.

Sur une différence dans les réactions des trois phénylène-diamines isomériques ; par M. Eug. LELLMANN (1)

Lorsqu'on évapore au bain-marie une solution aqueuse de chlorhydrate de phénylène-diamine avec deux molécules de sulfocyanate de potassium, on obtient le disulfocyanate de la phénylène-diamine. En chauffant à 120°, celui-ci se décompose en donnant naissance à une mono ou disulfo-urée, suivant la nature de la phénylène-diamine employée.

En décomposant le disulfocyanate de l'ortho-phénylène-diamine, on obtient l'orthophénylène-sulfo-urée :



Les disulfocyanates de méta-et de paraphénylène-diamine fournissent, au contraire, les phénylène-disulfo-urées correspondantes, $C^6H^4 < \begin{smallmatrix} AzHCSAzH^2 \\ AzHCSAzH^2 \end{smallmatrix} >$.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2839.

Orthophénylène-sulfo-urée. — Ce corps cristallise dans l'ammoniaque sous la forme de lames incolores, fusibles à 290°. Pour 12 grammes de chlorhydrate employés, on obtient 8 grammes de sulfo-urée.

Métaphénylène-disulfo-urée. — Produit peu soluble dans l'ammoniaque, mais soluble dans les solutions de soude ou de potasse caustique et précipitable par les acides sous forme de poudre cristalline, fusible à 215°.

Paraphénylène-disulfo-urée. — Cristallise dans l'ammoniaque sous forme de petites aiguilles incolores, fusibles à 218°. H. G.

Sur des matières colorantes de la résorcine ; par MM. G. DAMM et L. SCHREINER (1)

Lorsqu'on chauffe pendant quelques heures, à 140°, un mélange d'anhydride succinique et de résorcine, en présence d'acide sulfurique ou de chlorure de zinc, on obtient un corps déjà préparé par M. Baeyer et décrit sous le nom de substance de Malius. On peut remplacer l'anhydride par l'acide succinique. C'est une matière colorante brune, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, qui peut être cristallisée dans des solutions salines concentrées, en particulier dans des solutions de chlorure de zinc. La composition du *sel plombique* répond à peu près à la formule $\text{Pb}^2\text{C}^{18}\text{H}^{38}\text{O}^{18}$. Cette matière colorante se combine facilement au brome, et donne naissance à un produit analogue à l'éosine, dont le sel iodique teint la laine et la soie avec une nuance un peu plus bleuâtre.

On peut également préparer des produits de condensation de l'acide pyrogallique et de l'acide succinique. On obtient un produit cristallisable, soluble dans les alcalis, et dont les propriétés sont analogues à celles de la galléine.

En chauffant la résorcine, en présence de chlorure de zinc, avec l'acide tartrique, l'acide citrique, l'oxamide, la dextrine, la glucose, on obtient des corps rouge-brun, solubles dans les alcalis avec une fluorescence bleue.

Les auteurs ont également remarqué que la résorcine chimiquement pure, chauffée avec du chlorure de zinc à 140°, se transforme presque quantitativement en une substance soluble dans les alcalis avec une coloration orangée. Peut-être toutes les réactions décrites plus haut reposent-elles sur celles-ci.

H. G.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 555.

**Sur la décomposition des sulfo-urées aromatiques mixtes
par les acides; par M. C. MAINZER (1).**

On sait qu'en chauffant les sulfo-urées disubstituées de la série aromatique avec l'anhydride phosphorique, l'acide chlorhydrique ou autres acides, on obtient les sulfocarbimides et les sels de l'amine aromatique correspondante.

L'auteur a étudié la décomposition des sulfo-urées mixtes, substituées par deux radicaux différents. Chacun des corps ~~énumérés ci-dessous~~ était chauffé en tube scellé avec deux parties en poids d'acide chlorhydrique à 34 0/0.

Phényl- α -naphthylsulfo-urée. — On ~~chauffe~~ ce corps pendant trois heures en tubes scellés à 150-160°; en ouvrant les tubes, on remarque la formation de CO² et SO². En distillant avec la vapeur d'eau le produit de la réaction, il distille tout d'abord un corps huileux; c'est la phénylsulfo-carbimide, CS=Az-C⁶H⁵, puis une substance cristallisable, qui n'est autre que l' α -naphthylsulfo-carbimide, CS=Az-C¹⁰H⁷(α), et enfin de l' α -naphtylamine. Il reste dans le ballon du chlorhydrate d'aniline et de la sulfo-urée non décomposée.

La formation de deux sulfocarbimides démontre que la décomposition de la sulfo-urée a lieu dans les deux sens; la présence des deux amines présente moins d'intérêt, leur formation pouvant aussi bien être due à une décomposition ultérieure des sulfocarbimides.

Orthocrésyl- α -naphthylsulfo-urée CS $\begin{smallmatrix} \text{AzH.C}^{10}\text{H}^7 \\ \text{AzHC}^7\text{H}^7 \end{smallmatrix}$. — Cette sulfo-urée qui n'a pas encore été décrite se prépare en chauffant une solution alcoolique d' α -naphylsulfocarbimide avec l'orthotoluidine ou l'orthocrésylsulfocarbimide avec l' α -naphtylamine; ce corps cristallise dans l'alcool bouillant; après des cristallisations répétées, on obtient de belles aiguilles blanches, fusibles à 167°.

Chauffé pendant trois heures à 150° avec l'acide chlorhydrique, cette sulfo-urée est décomposée en deux sulfocarbimides et deux amines différentes. En traitant le produit de la réaction comme dans le cas précédent, on peut isoler d'une part: l'*o*-toluidine et l' α -naphtylamine, et de l'autre, l' α -naphthylsulfocarbimide et la crésyl-sulfocarbimide; ce dernier corps se forme en quantité minime.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 1412.

Paracrésyl- α -naphtylsulfo-urée $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{AzHC}^{10}\text{H} \\ \text{AzHC}^7\text{H} \end{smallmatrix}$ — Ce corps cristallise en aiguilles fusibles à 168° et se prépare comme le précédent, en remplaçant l'ortho par la paratoluidine.

En le décomposant par l'acide chlorhydrique, on obtient une masse cristallisée en aiguilles, sentant à la fois l'hydrogène sulfuré et l'essence d'anis; cette odeur est due à la formation de paracrésyl-sulfocarbimide; l' α -naphtylsulfocarbimide se forme en plus grande quantité.

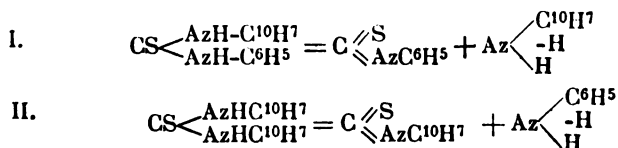
On a également caractérisé l' α -naphtylamine et la paratoluidine.

Phényl- β -naphtylsulfo-urée $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{AzHC}^{10}\text{H}^7(\beta) \\ \text{AzHC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$. — Chauffé à 150° avec l'acide chlorhydrique, ce corps se décompose incomplètement en phénylsulfocarbimide, β -naphtylsulfo-carbimide, aniline et β -naphtylamine.

L'orthocrésyl- β -naphtylsulfo-urée et la *paracrésyl- β -naphtylsulfo-urée* sont décomposées d'une manière analogue par l'acide chlorhydrique concentré. On obtient chaque fois les deux sulfocarbimides et les deux amines correspondantes.

D'après E. Girard (1) lorsqu'on fait bouillir au réfrigérant ascendant la phényl-orthocrésylsulfo-urée avec l'acide chlorhydrique, il ne se forme que de la phénylsulfocarbimide; contrairement à ces indications, l'auteur a reconnu que la décomposition de cette sulfo-urée rentre dans la règle générale. Il est seulement assez difficile de séparer la phényl et l'orthocrésylsulfocarbimide qui se forment; on y est parvenu en décomposant le mélange de sulfocarbimides à haute température par l'acide chlorhydrique; on obtient ainsi les amines correspondantes, dont on prépare ensuite les dérivés acétylés, assez faciles à séparer par cristallisation dans l'eau.

Il en est de même pour la phényl-paracrésylsulfo-urée. En résumé, l'acide chlorhydrique décompose toutes les sulfo-urées aromatiques mixtes de la même manière; en prenant pour exemple l' α -naphtylphénylsulfo-urée, on verra que les deux réactions suivantes ont lieu en même temps :



H. G.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 6, p. 444.

Sur le poids moléculaire de l'iso-indol;
par **MM. F.-P. TREADWELL** et **V. MEYER** (1).

Les propriétés de l'iso-indol, qui se forme par l'action de l'ammoniaque sur le bromo-méthylbenzoyle $C^6H^5-CO-CH^2Br$ et auquel M. Staedel attribue la formule $C^6H^5-C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH^2 \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} Az$ permettent de penser que son poids moléculaire est plus élevé. La comparaison avec des réactions analogues conduit à la même conclusion.

Cet iso-indol distille dans la vapeur de soufre, et si l'on opère dans une atmosphère d'azote, la distillation a lieu sans aucune décomposition. Sa densité de vapeur, observée dans ces conditions d'après la méthode de V. Meyer, a conduit nettement au poids moléculaire $C^{16}H^{14}O^2$ (densité observée = 7,99; densité calculée = 8,09).

Par les déterminations des densités de vapeur dans les cas semblables, les auteurs évitent d'introduire la substance dans une ampoule, la sortie du corps à l'état de vapeur exigeant un certain temps durant lequel il peut subir une décomposition partielle. On introduit donc le corps dans l'appareil après l'avoir amené à la forme de bâton, en l'aspirant s'il est fusible dans un petit tube de verre dans lequel on le laisse refroidir. Introduit sous cette forme dans l'appareil, il fond aussitôt et se réduit rapidement en vapeur.

Il résulte de l'expérience ci-dessus que l'iso-indol renferme 16 atomes de carbone, qu'il est donc sans relation avec l'indol et le méthylkétol et que sa constitution se rapproche plutôt de celle de la kétine $C^6H^8Az^2$, produit de réduction de l'isonitrosacétone $C^3H^5AzO^2$.

ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 342.

Le Gérant: G. MASSON.

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

(Reconnue comme établissement d'utilité publique, par décret du 27 nov. 1864.)

RAPPORT SUR LES COMPTES DU TRÉSORIER

POUR L'EXERCICE 1882,

Par une commission composée de :

MM. A. GAUTIER, Ed. WILLM et A. HENNINGER, rapporteur.

MESSEURS,

Désignés par le Conseil à l'effet de vérifier les comptes du trésorier pour l'exercice de l'année 1882, nous venons vous présenter le rapport annuel sur la situation financière de la Société au 1^{er} janvier 1883 :

Recettes en 1882.

	fr.	c.
Espèces en caisse au 1 ^{er} janvier 1882.	1464	70
Cotisations des membres de la Société perçues en 1882.	10138	90
Intérêts des obligations appartenant à la Société. . .	3557	15
Redevance payée par M. Masson pour chaque abonnement au <i>Bulletin</i> fait en dehors de la Société (420 à 5 francs)	2100	00
Vente de 4 tables générales du <i>Bulletin</i> , à 15 francs. .	60	00
Allocation annuelle de la chambre syndicale des produits chimiques	250	00
Cotisations de 8 souscripteurs perpétuels.	2400	00
Remboursement d'une obligation	493	70
Total des recettes.	20464	45

Dépenses de 1882.

Compte de la librairie Masson pour l'abonnement des membres au <i>Bulletin</i> (476 à 14 francs)	6664	00
Frais de rédaction du <i>Bulletin</i>	4052	15
Frais de 6 feuilles supplémentaires au <i>Bulletin</i> . . .	600	00
A reporter.	11316	

	fr.	c.
<i>Report.</i>	11316	15
Correspondance russe de 1881.	225	00
Loyer de la salle des séances	600	00
Chauffage et éclairage de la salle	235	85
Traitement du secrétaire de la rédaction	1000	00
Traitement de l'agent de la Société.	400	00
Impression et envoi des procès-verbaux des séances.	271	00
Frais généraux (distribution du <i>Bulletin</i> , abonnements aux journaux, impressions, affranchissements, recouvrements, frais de bureau, etc.).	1541	90
Achat de 7 obligations	2554	50
Total des dépenses	18141	40
Espèces en caisse au 1 ^{er} janvier 1883	2323	05
Balance.	20464	45

Jetons de présence.

Jetons en caisse au 1 ^{er} janvier 1883	402
Jetons reçus en payement dans l'année	402
Total.	804
Jetons de présence distribués aux séances en 1882	399
Jetons en caisse au 1 ^{er} janvier 1882	405
Total.	804

Exemplaires de la table générale du « Bulletin »

Exemplaires en dépôt chez M. Masson au 1 ^{er} janvier 1882.	435
Exemplaires vendus en 1882.	4
Exemplaires restant en dépôt chez M. Masson au 1 ^{er} janvier 1883	431

D'après les chiffres qui précèdent, les recettes ordinaires et les dépenses de la Société sont restées sensiblement ce qu'elles étaient l'année dernière ; et si l'encaisse s'est néanmoins accrue très sensiblement, la cause en réside dans ce fait que certaines dépenses extraordinaires de l'année précédente ne se sont pas reproduites ou ont été moins fortes. Il y a donc lieu de nous montrer satisfaits de l'état financier de la Société. Mais d'un autre

côté, nous avons le regret de constater que l'année 1882 ne nous a pas amené de membres donateurs nouveaux.

Notre souscription à peine lancée serait-elle déjà définitivement arrêtée? La liste des industriels et de tous les hommes amis de la science serait-elle close avec les quelques noms que vous connaissez? Non, cela n'est pas, et nous avons la certitude que, par un nouvel effort de notre président et aussi, ne l'oublions pas, de chacun de nous, la souscription reprendra l'élan que le chaleureux appel de notre ancien président, M. Friedel, lui avait donné.

Situation financière de la Société au 1^{er} janvier 1883.

L'actif de la Société se composait à cette date :

- 1^o De 2,323 fr. 05 c., espèces en caisse;
- 2^o De 199 obligations de Paris-Lyon-Méditerranée, fusion ancienne, réunies en 7 titres nominatifs; d'un titre nominatif de 7 obligations, fusion nouvelle, et de 45 obligations d'Orléans, réunies en 2 titres nominatifs;
- 3^o De 431 exemplaires de la table générale du *Bulletin*.

Vous le voyez, Messieurs, la situation de la Société est satisfaisante. Le nombre de ses membres actifs, recevant le *Bulletin*, s'est élevé de 458 à 476. Les 6 feuilles supplémentaires du *Bulletin* ont encore diminué un peu le retard dans la publication des extraits des mémoires étrangers, mais nous regrettons que l'on n'ait pu faire davantage dans cette voie. Pour mettre notre journal tout à fait au courant et pour consacrer ensuite aux travaux industriels une place bien plus large, 20 à 25 feuilles supplémentaires seraient nécessaires tous les ans, ce qui entraînerait un excès de dépense de 2,000 francs. Fournir à la Société les moyens de faire annuellement ce sacrifice, voilà le but vers lequel nos efforts doivent tendre tout d'abord. En effet, le succès du *Bulletin*, sa vie en dépendent, et le succès du journal est intimement lié à la prospérité de la Société.

Votre commission a approuvé les comptes de l'exercice 1882 et elle a l'honneur de vous demander de ratifier sa décision. Elle n'a pas besoin de vous dire avec quelle sollicitude et quel dévouement M. Petit accomplit ses difficiles et laborieuses fonctions de trésorier, et elle vous propose de lui voter des remerciements unanimes.

Les membres de la commission :

A. GAUTIER ; ED. WILLM ; A. HENNINGER, *rappo*

LISTE ALPHABÉTIQUE

DES

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS (1).

(1882)

Siège de la Société : Rue des Grands-Augustins, 7.

(HÔTEL DE LA SOCIÉTÉ DE GÉOLOGIE.)

MEMBRES DONATEURS (2)

MM. ARMET-DE-LISLE, manufacturier, 18, rue Malher.	1 part.
CHAMBRE SYNDICALE DES PRODUITS CHIMIQUES, rue des Vosges.	—
COMPAGNIE DES CHEMINS DE FER DU MIDI, 54, boulevard Haussmann.	2 parts.
COMPAGNIE DES FORGES DE CHATILLON ET DE COMMENTRY, 19, boulevard des Italiens.	—
COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN, 18, rue Bergère.	1 part.
COMPAGNIE DES SALINS DU MIDI, 84, rue de la Victoire.	—
DALSACE, manufacturier, 6, rue Rougemont.	—
DESMAZURES, manufacturier, 64, boulevard Haussmann.	—
DOLLFUS (Eugène), à Mulhouse (Alsace)	—
EICHTHAL (A. D ^r), banquier, 42, rue des Mathurins.	—
GIBERT, de la maison Armet-de-Lisle, 18, rue Malher.	—
GRENET, de la maison Armet-de-Lisle, 18, rue Malher.	—
GUIMET, manufacturier, à Fleurieux-sur-Saône (Rhône).	—
GUNZBURG (baron Horace DE), 7, rue de Tilsit.	—
GUNZBURG (baron Ury DE), 7, rue de Tilsit.	—
HACHETTE, libraire-éditeur, 79, boulevard Saint-Germain.	—
HENTSCH, LUTSCHER et C ^{ie} , banquiers, 20, rue Le Peletier.	—
KUHLMANN (Frédéric), manufacturier à Lille (Nord) [décédé].	—

(1) *MM. les membres sont instamment priés de donner connaissance à l'éditeur du BULLETIN des changements survenus dans les adresses. (Affranchir.)*

(2) *Sont membres donateurs de la Société chimique toutes les personnes qui souscrivent une ou plusieurs parts de mille francs. Les membres donateurs jouissent à perpétuité de tous les avantages assurés aux membres titulaires.*

MM. MASSON (Georges), libraire-éditeur, 120, boulevard Saint-Germain.	1 part.
MENIER, manufacturier, député de Seine-et-Oise, 5, avenue Van-Dick [décédé].	5 parts.
PECHINEY et C ^{ie} , manufacturiers à Salindres (Gard).	1 part.
POIRRIER, manufacturier à Saint-Denis, membre du Conseil de la Société, 105, rue Lafayette.	5 parts.
RIGAUT et DUSART, 8, rue Vivienne.	1 part.
SCHAEFFER (Gustave), manufacturier à Dornach (Alsace).	—
SOLVAY et C ^{ie} , manufacturiers, 23, rue des Francs-Bourgeois.	—
SUILLIOT, 21, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie.	—

SOUSCRIPTEURS PERPÉTUELS (1)

- MM. ADOR (Émile), 9, rue du Stand, à Genève (Suisse).
 ANDRÉ (Gustave), 5, rue d'Assas.
 ARATA (le D^r Pedro N.), professeur de chimie de l'Université de Buenos-Ayres, 1077, rue Rivadavia, à Buenos-Ayres (République Argentine).
 ARMAND, Varvara, 11, à Moscou, maison Armand et fils.
 AUBERGIER, doyen de la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand.
 BARDY, 26, rue du Général-Foy, à Paris.
 BAUBIGNY, 136, boulevard Saint-Germain, à Paris.
 BECKERS, à Tuttschia (Podolie).
 BERTHELOT, sénateur, membre de l'Institut, président de la Société, 3, rue Mazarine, à Paris.
 BILLAUDOT, place de la Sorbonne, à Paris.
 BORDET, (Lucien), 181, boulevard Saint-Germain.
 BOUCHARDAT (Gustave), agrégé à la Faculté de médecine de Paris, 108, boulevard Saint-Germain.
 CAVENTOU (Eugène), membre de l'Académie de médecine, membre du Conseil de la Société, 11, rue des Saints-Pères, à Paris.
 CHANDLER (C.-F.), Columbia-College, east 49th street, cor 4th avenue (New-York).
 CHATIN (D^r Joannès), maître de conférences à la Faculté des sciences, 128, boulevard Saint-Germain, à Paris.
 CLIN (D^r), 14, rue Racine, à Paris.
 CLOËZ, examinateur à l'École polytechnique, 7, rue Linné, à Paris.
 CLOËZ (Charles), répétiteur à l'École polytechnique, 62, rue Monge, à Paris.
 COLBY (Ch. DE), school of mines, Columbia-College, east 49th street, cor 4th avenue, à New-York (États-Unis).
 COPPET (DE), 41, boulevard Dubouchage, à Nice (Alpes-Maritimes).
 DEMARÇAY, membre du Conseil de la Société, 150, boulevard Haussmann.
 DEWALQUE, professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
 DUMAS (J.-B.), secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences, président d'honneur de la Société, 3, rue Saint-Dominique-Saint-Germain, à Paris.

(1) Tout membre de la Société devient souscripteur perpétuel en versant une somme de 300 francs.

6 BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MM. DUPRÉ (Anatole), 25, rue d'Ulm, à Paris.

FAUCONNIER, 41, rue Jacob.

FRIEDEL (Ch.), membre de l'Institut, membre du Conseil de la Société, 9, rue Michelet, à Paris.

GAL, répétiteur à l'École polytechnique, 60, boulevard Saint-Germain, à Paris.

GILLET (Fr.), manufacturier, 8, quai Serin, à Lyon.

GIRARD (Ch.), directeur du laboratoire municipal, 2, rue Monge.

GORGEU (Alex.), 60, rue de Provence, à Paris.

GRISON (Charles), fabricant de produits chimiques, 14, rue Racine.

GRAMONT (A. DE) licencié des sciences physiques 91, rue de l'Université.

GROSHEINTZ (Henri), maison Scheurer-Rott et C^{ie}, à Thann (Alsace).

GROVES (Charles-E.), secrétaire de l'Institut chimique de Londres, 352, Kennington Road, à Londres, S. E.

GUERLAIN (Aimé), 15, rue de la Paix, à Paris.

GUERLAIN (Gabriel), 19, rue Legendre, à Paris.

GUIGNET, directeur de la station agronomique de la Somme, 7, boulevard de Guyencourt, à Amiens (Somme).

GUILLAUMET, 27, quai National, à Suresnes (Seine).

HARDY (D^r), 90, rue de Rennes.

HENNINGER (A.), professeur agrégé à la Faculté de médecine, membre du Conseil de la Société, 82, rue Denfert-Rochereau.

HENRY, professeur à l'Université de Louvain (Belgique).

JAYNE, chez MM. Drexel-Harjès et C^{ie}, 31, boulevard Haussmann, Paris.

JUNGFLEISCH (Émile), professeur à l'École supérieure de pharmacie, membre du Conseil de la Société, 38, rue des Écoles.

LALANDE (F. DE), 20, rue Desbordes-Valmore.

LAUTH (Ch.), administ. de la manufacture de Sèvres, vice-président de la Société, 2, rue de Fleurus.

LE BEL (Achille), vice-président de la Société, 12, rue de l'Odéon, à Paris.

LECOQ DE BOISSAUDRAN, correspondant de l'Institut, à Cognac (Charente) et 36, rue de Prony, à Paris.

LIEBEN (Ad.), professeur à l'Université de Vienne (Autriche).

MACKINTOSH (James B.), 50th street and 4th avenue, à New-York (États-Unis).

MARGUERITE, 203, rue du Faubourg-Saint-Honoré, à Paris.

MAUMENÉ, professeur à la Faculté libre des sciences de Lyon, 11, quai de la Guillotière.

MICÉ, 60, rue de la Trésorerie, à Bordeaux.

MORLEY (Forster), directeur du laboratoire de chimie à University-College, 8, Upper Park Road, Haverstock Hill, à Londres, N. W.

MURRAY, professeur à la Faculté de médecine, à Buenos-Ayres.

NELTING (Ern.), directeur de l'École municipale de chimie industrielle, à Mulhouse (Alsace).

NORTON (D. Thomas), 2, route du Landy, à Saint-Denis (Seine).

PABST (Albert), 9, rue de Pontoise.

PERROT (Ad.), 8, rue de l'Hôtel-de-Ville, à Genève (Suisse).

PETIT (A.), trésorier de la Société, 8, rue Favart.

MM. PORTER DE WILDE (DE), 325, boulevard du Château, à Gand (Belgique).

RÉMONT (Albert), 8, passage Laferrière, à Paris.

RIGOUT (A) D^r en médecine préparateur à l'École des Mines, 60, boulevard St-Michel.

RISLER (Eugène), directeur de l'Institut agronomique, 35, rue de Rome.

ROUSSILLE, professeur à l'École de Grignon (Seine-et-Oise).

SABATIER (Paul), professeur à la Faculté des sciences, 12, rue Saint-Rome, à Toulouse.

SALET (G.), maître de conférences à la Faculté des sciences, membre du Conseil de la Société, 120, boulevard Saint-Germain.

SCHOURER-KESTNER, sénateur, vice-président de la Société, 53, rue de Babylone.

THENARD (baron P.), membre de l'Institut, 6, place Saint-Sulpice, à Paris.

TUTSCHNIEW, directeur de l'Institut agronomique, à Nouvelle-Alexandrie (Pologne).

VIE, 24, rue Vieille-du-Temple, à Paris.

VIGIER (Pierre), pharmacien, 70, rue du Bac, à Paris.

VILLIERS (A.), agrégé à l'École de Pharmacie, 20, avenue de l'Observatoire, à Paris.

WALTER (D^r d'Elwyn), Mines Columbia-College (New-York).

WILLM (Ed.), professeur à la Faculté des sciences de Lille, vice-président de la Société, 82, boulevard Montparnasse, à Paris.

WILTON (Francis - Georges), Mill House Jottenham Hall, Jottenham (England London).

WITZ (Georges), vice-président de la Société industrielle de Rouen, 46, place des Carmes, à Rouen.

WURTZ (Ad.), sénateur, membre de l'Institut, 176, boulevard Saint-Germain, à Paris.

MEMBRES RÉSIDANTS

MM. ADAM (Paul), 7, rue de Brea.

ALLAIN (Léandre), 50, rue Gay-Lussac.

AUBIN, préparateur de chimie au Conservatoire des Arts-et-Métiers.

BARRUEL (Paul), industriel, 1, place Alleray.

BARTHÉLEMY, 8, rue de Verneuil.

BECHI (Guido DE), usine Poirrier, à Saint-Denis.

BÉMONT (Gustave), 21, rue Cardinal-Lemoine.

BÉRARD (Paul), 2, rue Casimir-Delavigne.

BERNARD, 58, rue Jenner.

BIDET, 2 bis, boulevard du Temple.

BILLAUDOT, ingénieur, 2, avenue Mélanie (Bellevue).

BOCHET (Louis), 8, boulevard de Clichy.

BOUCHERON (H.), ingénieur, répétiteur à l'École centrale, 99, quai d'Orsay.

BOUCHUT (Henri), 38, rue de la Chaussée-d'Antin.

MM. BOUILHET, 56, rue de Bondy.

BOUIS (Jules), hôtel des Monnaies.

BOURGEOIS (Léon), préparateur au Collège de France, 23, quai de la Tournelle.

BOURGOIN, hôpital des Enfants-Malades, 149, rue de Sèvres.

BOYMOND, pharmacien, 21, faubourg Saint-Honoré.

BRÉAL (Émile), 25, rue de la Collégiale.

BRUNEAU (Brice), 46, rue Jacob.

BRUNET, 14, rue Mayet.

BURCKER (E.), Hôpital du Dey, à Alger (Algérie).

BUTS (Georges), pharmacien, 5, rue Lebon.

BYASSON, 8, rue Chomel.

CAHOURS (A.), membre de l'Institut, hôtel des Monnaies.

CAILLIOT, 48, rue Monsieur-le-Prince.

CARLET, 14, rue Mosnier.

CARNOT, ingénieur des mines, membre du Conseil de la Société, 60, boulevard Saint-Michel, à Paris.

CASTHELAZ (J.), 19, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie.

CHABRIÉ (Pierre-Camille), 52, rue des Martyrs.

CHAPOTEAU, fabricant de produits pharmaceutiques, 8, rue des Huissiers, à Neuilly.

CHAPPUIS (J.), agrégé-préparateur à l'École normale supérieure, 45, rue d'Ulm.

CHATEAU (Léon), ingénieur à la C^{ie} Parisienne, 19, rue Bleue, à Paris.

CHAUTARD (Paul), 47, rue Olivier-de-Serres (Paris-Vaugirard).

CHENAL, 16, rue de Moscou.

CHRISTOFLE, 56, rue de Bondy.

CLAUDON (Edouard), ingénieur des Arts et Manufactures, 113, boulevard Saint-Germain.

CLERMONT (Ph. de), secrétaire des séances, 8, boulevard Saint-Michel.

COLSON (Albert), répétiteur à l'École polytechnique, 74, rue Madame.

COMBES (Alphonse), licencié es sciences physiques, 13, rue de Tournon.

CUAU, 88, boulevard de Courcelles.

CURIE (J.), 2, rue Saint-Simon.

DAVANNE, 82, rue Neuve-des-Petits-Champs.

DEBRAY, membre de l'Institut, 10, rue Vauquelin.

DECAUX, 107, rue Notre-Dame-des-Champs.

DEFRESNE (Théodore), pharmacien, 2, rue des Lombards.

DEHÉRAIN, 1, rue d'Argenson.

DELACHANAL, 23, rue Cardinal-Lemoine.

DELATTRE (Charles), 32, avenue du Maine.

DEPOULLY (Paul), 2, rue Botzaris, à Belleville.

DEPOULLY (Ernest), 2, rue Botzaris, à Belleville.

DESFEMMES (A.), à la sucrerie de Chérvy, près Brie-Comte-Robert (Seine-et-Marne).

DESTREM, 37, boulevard Henri IV.

DUBOIS (Charles), 59, rue Cardinal-Lemoine.

DUCHÉ (Gaston), ingénieur, aide-préparateur à l'École centrale, 53, rue de Châteaudun.

- MM. DUMÉE, 5, passage des Petites-Écuries.
DUNOD, 49, quai des Grands-Augustins.
DURASSIER, inspecteur de la division des combustibles de la Compagnie P.-L.-M., 24, avenue Wagram.
DURIEZ (Léon), 19, rue Doudeauville, à la Chapelle.
DUSART (Lucien), 16, rue des Bassins.
EHRMANN (Edouard), laboratoire de M. Schutzenberger, au Collège de France, 51, rue de la Harpe.
ÉTARD (A.), répétiteur à l'École polytechnique, 49, boulevard Voltaire
EXPERT-BESANZON, manufacturier, 187, rue du Château-des-Rentiers.
FAUCONNIER (Ad.), 41, rue Jacob.
FAURE, pharmacien, 32, rue Saint-Rock.
FERNBACH (Aug.), 54, rue Labruyère.
FERNET, 93, rue Claude-Bernard.
FEVRE (Albert), chimiste, usine Billault à Billancourt (Seine).
FICHTENBERG (Henry), imprimeur-éditeur, 54, rue de Bondy.
FIÉVET (Gustave), 53, rue Réaumur.
FORCRAND (de), D^r des sciences, préparateur au Collège de France, 33, rue de Tournon.
FREMY, membre de l'Institut, 33, rue Cuvier.
FROMMEL, chimiste à Buenos-Ayres.
FUMOUEZ (Armand), 78, rue du Faubourg-Saint-Denis.
GAUTIER (Arm.), membre de l'Académie de médecine, membre du Conseil de la Société, 72, rue d'Assas.
GERBER, 60 bis, rue Boursault.
GIRARD (Aimé), professeur au Conservatoire des Arts-et-Métiers, 7, rue du Bellay.
GODIN-DUCHAPT, 96, rue du Faubourg-Saint-Martin.
GOSSIN (E.), chimiste-essayeur du commerce, 17, villa du Bel-Air (Saint-Mandé).
GRAWITZ (Sam.), 19, boulevard de Nogent, à Fontenay-sous-Bois.
GRIMAUZ (Ed.), professeur à l'École polytechnique et à l'Institut agronomique, membre du Conseil de la Société, 123, boulevard Montparnasse.
GUENEZ (Émile), 226, rue de Lafayette.
GUICHARD (P.), 22, quai des Célestins.
GUNTZ, agrégé de sciences physiques, au laboratoire de M. Berthelot Collège de France, 15, rue Monge.
GUYERDET, 36, rue Gay-Lussac.
HANNRIOT, professeur agrégé à la Faculté de médecine, 5, rue Saint-Benoît.
HAUTEFEUILLE, maître de conférences à l'École normale supérieure, 45, rue Michelet.
HERRAN, 27, rue Descamps.
HORSIN-DÉON (Paul), 87, boulevard Voltaire.
HOUDART, négociant en vins, 134, rue de Belleville.
HULOT (A.), 26, place Vendôme.
JANNETTAZ, maître de conférences à la Faculté des sciences, 9, rue Linné.
JAY (Henri), 42, rue L'Homond.

MM. JEAN (Ferd.), 133, quai Valmy.

JOFFRE (Jules), 60, rue de Bondy.

JOLY, maître de conférences à la Faculté des sciences.

JOSSE (Amédée), 43, rue Greneta.

JOURDAIN, manufacturier, place Jeanne-d'Arc.

JOUSSELIN, quai du Port-à-l'Anglais, Ivry.

KLEIN (Dan.), 45, rue Claude-Bernard.

KOECHLIN (Juste), 40, rue du Four-Saint-Germain, à Paris.

KOECHLIN (Joseph), 25, rue Château-Landon.

LACHARTRE (Paul), pharmacien, 7, rue de Passy.

LACROIX (Adolphe), chimiste, 186, avenue Parmentier.

LAGO, préparateur de chimie à la Sorbonne, villa du Sentier, à Ville-d'Avray.

LAIRE (G. DE), 92, rue Saint-Charles.

LANDRIN (Édouard), 9 bis, avenue Poirier, à Saint-Mandé.

LANTIER (A.), 138, rue Lafayette.

LAUGIER (Prosper), préparateur de chimie au Muséum, 56, rue Jeanne-d'Arc.

LE BLANC (Félix), 103, avenue de Villiers.

LEBOUTEUX, 17, rue Basse-des-Ursins.

LE CHATELIER, professeur à l'École des Mines, 7, rue Nivelles, près le Val-de-Grâce.

LEFEBVRE (Édouard), manufacturier, 13, rue de la Cerisaie.

LEJARS (Ernest), 50, rue Gay-Lussac.

LEMIÈRE, 37, boulevard Voltaire.

LEMOINE, ingénieur des ponts et chaussées, 76, rue d'Assas.

LESER (Georges), préparateur au laboratoire de M. Wurtz, 18 bis, rue Denfert-Rochereau.

LEVY (Alfred), 31, rue des Ecoles, à Paris.

LHOTE 19, boulevard Magenta.

LIMOUSIN, pharmacien, 2, rue Blanche.

LINDET (Léon), préparateur à l'Institut agronomique, 20, rue de La Harpe.

LIVACHE, ingénieur civil, 24, rue de Grenelle-Saint-Germain.

LOUGUININE, 4, rue Mesnil.

LUYNES (Victor DE), 61, rue de Vaugirard.

MAGNIER DE LA SOURCE, 9, rue de Verneuil.

MALLARD, ingénieur en chef des mines, professeur à l'École des Mines, 11, rue de Médecis.

MAQUENNE (Léon), préparateur au Muséum, 32, rue Nollet.

MARCUS, 21, boulevard Saint-Germain, à Paris.

MASURE (Félix), pharmacien, 9 bis, rue Albouy.

MAX (A.), 31, rue des Petites-Écuries.

MERMET, agrégé de l'Université, 4, rue de Poissy.

MILIUS (Alfred), manufacturier, 11, passage Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie.

MILLET (Ad.), 31 bis, rue Linné.

MILLOT, vice-secrétaire de la Société, 11, rue Mazarine.

MIQUEL (P.), 41, rue Censier.

MOISSAN (Henri), 62, rue Claude-Bernard.

MONTREUIL, 2, quai de Gesvres.

- MM. MORIN (Charles-Édouard), 16, avenue Marigny, à Fontenay-sous-Bois.
MUNTZ (Achille), vice-secrétaire de la Société, chef des travaux chimiques à l'Institut agronomique, 8, rue Pernelle.
NANSOUTY (Max DE), secrétaire de la rédaction du *Génie civil*, 2, rue Saint-Martin.
NIMIER (Édouard) 11, rue Descartes.
OECHSNER DE CONINCK (William), archiviste de la Société, préparateur à la Faculté des sciences, 121, rue de Rennes.
OGIER (Jules), membre du Conseil de la Société, 21, rue Jacob.
PARISSE, 49, rue Fontaine-au-Roi.
PARMENTIER, sous-directeur du laboratoire d'enseignement chimique à la Sorbonne, 62, rue Bonaparte.
PASTEUR (de l'Institut), à l'École normale supérieure, 45, rue d'Ulm.
PATRY, 4, avenue de Messine.
PELIGOT (Eugène), membre de l'Institut, hôtel des Monnaies.
PIERRON (Ed.), ingénieur des arts et manufactures, 19, rue du Marché-Saint-Honoré
PISANI, 8, rue Furstemberg.
POMEY (E.), 58, boulevard Saint-Marcel.
PORTES, pharmacien en chef à l'hôpital de Lourcine.
PRUNIER (Léon), pharmacien en chef de l'hôpital du Midi.
RAYNAUD (Hip.), 5, rue des Fêtes, à Belleville.
RAYNAUD, 100, route de Flandre, à Pantin.
RIBAN (J.), 85, rue d'Assas.
RICHE (Alfred), professeur à l'École de pharmacie, hôtel des Monnaies.
RICHEL, 5, rue Bonaparte.
RISLER (Jean), 24, rue de Dunkerque.
ROCQUES (Xavier), 2, rue Malus.
ROMMIER (Alph.), 6, place Saint-Sulpice.
ROUSSEAU (Émile), 44, rue des Écoles.
ROUSSEAU, 157, boulevard Magenta.
ROUX (Léon), ingénieur des Arts et Manufactures, 48, rue de Dunkerque.
SALLANDROUZE (Paul), préparateur au laboratoire de chimie de la Sorbonne, 65, place de la Mairie, à Levallois-Perret.
SALLERON, 24, rue Pavée, au Marais.
SANSON (I.), 45, rue Lacépède.
SCHLOESING, à la manufacture nationale des tabacs, 67, quai d'Orsay.
SCHMIDT (Ed.), 24, boulevard du Temple.
SCHNEIDER (Th.), professeur à l'École Monge, secrétaire de la rédaction du *Bulletin*, 40, rue du Four-Saint-Germain.
SCHUTZENBERGER, professeur au Collège de France, membre du Conseil de la Société, 67, rue Claude-Bernard.
SENCIER (Gaston), ingénieur des arts et manufactures, 80, rue Miro-ménil, Paris.
SILVA, chef des travaux chimiques à l'École centrale, 4, place de la Sorbonne.
SORET (Lucien), Directeur de l'usine Poulenc frères, route de Vitry-sur-Seine.
SPIRAL (Léon), ingénieur-chimiste, 24, rue Béranger.

- MM. SPRENG (J. de), 85, avenue de la Grande-Armée, à Paris.
 TANRET (C.), 64, rue Basse-du-Rempart.
 TERREIL, vice-président de la Société, 11, rue Royer-Collard.
 THENARD (Arnould), 6, place Saint-Sulpice.
 THEYE, ingénieur, 121, boulevard Haussmann.
 THOMAS (Charles), chimiste, 117, rue Vieille-du-Temple.
 THOMAS (Léon), fabricant de produits chimiques, 83, quai de Javel.
 TISSANDIER (Gaston), 19, avenue de l'Opéra.
 TROOST, professeur à la Faculté des sciences, 84, rue Bonaparte.
 TROUETTE, 165, rue Saint-Antoine.
 VERNEUIL (Aug.), 34, rue Dauphine.
 VIEILLE (Paul), ingénieur des poudres, 4, rue Saint-Martin.
 VIENNE (Gustave), 26, rue du Quatre-Septembre.
 VIGIER (Ferd.), 12, boulevard Bonne-Nouvelle.
 VINCENT (Cam.), professeur à l'École centrale, 28, boulevard Saint-Germain.
 VOGT (G.), à la manufacture de Sèvres.
 WASSERMANN (M.), 17, rue Phalsbourg.
 WORMS DE ROMILLY, 22, rue Bergère.
 WURTZ (Fr.), 8, rue Favart.
 WYROUBOFF (G.), 127, boulevard Saint-Germain.
 YVON, pharmacien, 7, rue de la Feuillade.

MEMBRES NON RÉSIDANTS

- MM. AKESTORIDES (Théagène), 28, rue Atlatatassi, à Scutari-Constantinople.
 ALEXEYEFF, professeur à l'Université de Kiew (Russie).
 ALLARY (Eugène), chimiste à l'usine de Kerhuon (Finistère).
 ANDOUARD, professeur à l'École de Médecine, 2, rue Guépin, à Nantes.
 ARNAUDON, 5, rue Consolator, à Turin (Italie).
 ARNEVILLE (H. d'), à Arguel, par Besançon (Doubs).
 ASSELIN, fabricant, 4, rue des Poissonniers, à Saint-Denis.
 AUSTEN (P. Townsend), Box, 130, Rutgers-College, New-Brunswick (New-Jersey, États-Unis).
 AUSTIN (Amory), 55, Killy street, Boston (États-Unis).
 BARBIER, chargé de cours à la Faculté des sciences de Besançon.
 BARRÉ, fabricant de produits chimiques, à Betton, par Rennes (Ille-et-Vilaine).
 BAYNE, Military-College, Kingston (Canada).
 BÉCHAMP, professeur à la Faculté de médecine libre de Lille, 8, rue Beauharnais.
 BENJAMIN (Marcus), 43 east, 67 street, New-York (États-Unis).
 BLAREZ, pharmacien, 53, rue Peyronnet, à Bordeaux.
 BLAS, professeur de chimie à l'Université de Louvain (Belgique).
 BOLTON (Carrington), Trinity-College, Hartford, Connecticut (États-Unis).
 BOMBICI, professeur à Bologne (Italie).
 BONDONNEAU, 60, rue du Vivier, à Aubervilliers.
 BOURCART (Robert), chez M. Moll, Nouveau-Quartier, à Mulhouse (Alsace).

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

- MM. BOURGEOIS (Alfred), 11, rue des Poissonniers, à Saint-Denis.
 BOUSSINGAULT (Jos.), 13, boulevard Saint-Denis, à Paris.
 BOUTLEROW, professeur à l'Université de Saint-Petersbourg, membre de l'Académie impériale des sciences de Saint-Petersbourg.
 BOUVIER (Adolphe), ingénieur à la direction générale du gaz, à Cannes (Alpes-Maritimes).
 BRETONNIÈRE, teinturier, 10, rue de l'Évêché, à Laval.
 BRIGONNET père, manufacturier, route du Landy, à Saint-Denis.
 BRUCKNER, à Thann (Alsace).
 BRUYLANTS (G.), chargé de cours à la Faculté de Louvain (Belgique).
 BUCHANAN, 10, Moray place, Édimbourg (Écosse).
 BUISINE, préparateur de chimie à la Faculté des sciences de Lille.
 BUISSON, chimiste, à Évreux.
 CAIGNET, pharmacien, à Chauny (Aisne).
 CAILLIOL (O.), professeur à l'Ecole de médecine, 77, boulevard de la Madeleine, Marseille.
 CALDERON, au laboratoire d'analyses, 14, rese de Carreta, à Madrid (Espagne).
 CAMPANI (C. Giovanni), professeur de chimie à l'Université de Sienne (Italie).
 CANNIZZARO, professeur à l'Université de Rome (Italie).
 CASTHELAZ (Charles), poterie de Belbeuf, près Rouen.
 CAZENEUVE (Dr Paul), à la Faculté de médecine, avenue du Doyeux, 4, à Lyon.
 CHANCEL, recteur de l'Académie de Montpellier.
 CHANDLER (W.-H.), Bethlehem, Pennsylvanie (États-Unis).
 CHOLLEY (Paul), pharmacien, avenue de la Gare, à Rennes.
 CLÈVE (P.-T.) professeur à l'Université d'Upsal (Suède).
 CORRON, 27, rue Godefroy, à Lyon.
 COSSA (Alph.), professeur, 32, rue de l'Hôpital, à Turin.
 COTTON, pharmacien, 35, rue Sainte-Hélène, à Lyon.
 CRAFTS (J.-M.), professeur à l'Institut technologique, à Boston (Mass.).
 DAVID, teinturier à Arcueil (Seine).
 DEBŒUF, pharmacien à Sancoins (Cher).
 DEMELLE, pharmacien à Caen (Calvados).
 DEMOLE (E.), École de chimie, à Genève.
 DÉPIERRE (Joseph), chimiste, Trumauer und Marienthaler Actiengesellschaft, à Marienthal, près Vienne (Autriche).
 DEPOUILLY (Charles), 21, rue de Bellefond, à Paris.
 DESAILLY, à Grandpré (Ardennes).
 DESSAIGNES, à Vendôme (Loir-et-Cher).
 DIETZ (Henri), chez Meister Lucius et Brünnig, à Höchst s/M.
 DONY, 29, rue de Lodi, à Marseille.
 DOREMUS (Ch.-A.), professeur, 127 east, 27th street, à New-York (États-Unis).
 DORGEBRAY (Alf.), chimiste, 14, calle de la Princesa, à Barcelone (Espagne).
 DREYFUS (Edmond), chimiste de la maison Jaille, à Alger.
 DUVILLIERS, professeur de chimie (Alger).

14 BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MM. ENGEL, professeur à la Faculté de médecine de Montpellier, membre non résidant du Conseil de la Société.

FILIPUZZI (Fr.), professeur à l'Université de Padoue (Italie).

FLESTCHER (Joseph), 13, Ushers Island, à Dublin (Irlande).

FOUBERT (R.), pharmacien chimiste à Laval.

FRANCHIMONT, professeur à l'Université, Rapenburg, 112, à Leiden (Pays-Bas).

FRUTIGER (Georges), chimiste, 6, Petite-Boissière, à Genève.

GALL (Henri), usine Quechemy et C^{ie} à Salindres (Gard).

GAUTIER (D^r L.), à Melle (Deux-Sèvres).

GAUTRELET, pharmacien à la Flèche (Sarthe).

GAYON (U.), maître de conférences à la Faculté de Bordeaux, à Bordeaux-la-Bastide.

GEGER fils, à Gothenberg (Suède).

GIRARD (DE), 3, rue Rebuffy, à Montpellier.

GIRAUD, chimiste à la manufacture de Sèvres.

GIRAUD, pharmacien à Dijon (Côte-d'Or).

GLADISZ, chimiste, à Rassuen par Istres (Bouches-du-Rhône).

GLAIZOT, Aber Wrach (Finistère).

GOLDSCHMIDT (D^r S. A.), 66, Water street, à Brooklyn-New-York.

GOURDON, professeur à l'École de la Martinière, 9, rue Martin, à Lyon.

GRAEBE, professeur à l'Université de Genève.

GREENE, M. D. 1812, Grenstreet, à Philadelphie.

GROLOUS (Jules), 19, faubourg Saint-Éloi, à Choisy-le-Roi (Seine).

GROS-RENAUD, à Déville, près Rouen.

GUILBERT, 42, rue de Rivoli, à Paris.

GUIOT (Henri), chimiste au Vieux-Jeand'heure, par Saudrupt (Mense).

GUNDELACH (Charles), 37, rue de Paris, à Asnières (Seine).

GUNDELACH (Émile), Maison Meissonier à Saint-Denis.

HAEFFELY, 2, faubourg du Miroir, à Mulhouse (Alsace).

HALLER, chef des travaux chimiques à l'École de pharmacie, 7, rue de la Verrerie, à Nancy.

HAVARD, pharmacien à Saint-Brice-en-Cogles (Ille-et-Vilaine).

HOFF (J.-H. van't), professeur de chimie, 61, Amstel, à Amsterdam (Hollande).

IONINE (Nicolas), ingénieur des mines de Saint-Pétersbourg, 67, rue Claude-Bernard.

JEANMAIRE, chimiste, chez MM. Kœchlin frères, à Mulhouse.

JOLIN (Séverin), à l'Université d'Upsal (Suède).

JOUISSE (Henri), d'Orléans, 8, rue Favart, à Paris.

JOUVAIN (A.), pharmacien, à Condé-sur-Noireau (Calvados).

KIENLEN, chimiste aux usines Maletta, à Petit-Quévilly, près Rouen.

KœCHLIN (Camille), à Mulhouse (Alsace).

KœCHLIN (Horace), à Lœrrach (Grand-Duché de Bade).

KOPP (Ad.), 12, Schlossplatz, à Hoechst-sur-Mein (Allemagne).

KRAFFT (F.), professeur à l'Université de Bâle (Suisse).

KRAUSE (D^r G.), rédacteur de la *Chemiker-Zeitung*, à Cœthen.

KREISS (Adolphe), maison Ehrhardt frères, à Schiltigheim, près Strasbourg.

LADENBURG, professeur à l'Université de Kiel.

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

- MM. LALLEMAND, à Saint-Dié (Vosges).
 LEBEUF, (L.), 26, route de Sannois, à Argenteuil (Seine-et-Oise).
 LÉGER (E.), pharmacien à Brunoy (Seine-et-Oise).
 LEPERCQ (Gaston), 104, rue Solférino, à Lille.
 LEPRINCE (Maurice), pharmacien, à Bourges.
 LESCŒUR, professeur à la Faculté de médecine de Lille, rue des Fleurs.
 LOIR, doyen de la Faculté des sciences, membre non résidant du Conseil de la Société, à Lyon.
 MACTEAR, chimiste, à Glasgow (Écosse).
 MALLET, professeur à l'Université de Virginie (États-Unis).
 MARCHAND (Ch.), pharmacien, à Fécamp.
 MARÈS (H.), correspondant de l'Institut, à Montpellier.
 MARGOTTET, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Montpellier.
 MARNAS, 12, quai des Brotteaux, à Lyon.
 MARSAULT, pharmacien, à Blois.
 MARSDEN (Robert-Sidny), D. Sc.; F. R. S. E., etc., South Gate House, Eckington near Chesterfield, Derbyshire (England).
 MELSSENS, examinateur à l'École royale militaire, à Bruxelles.
 MICHAEL (Arthur), 563, Main Street, Buffalo, à New-York (États-Unis).
 MOTT (Henry A. junr), chimiste, 105, Water-Street, à New-York.
 MULLER (Paul), docteur en médecine, à Eguisheim (Alsace).
 MUSCULUS, pharmacien à l'hospice civil de Strasbourg, membre non résidant du Conseil de la Société.
 NANTIER (Adrien), directeur de la station agronomique, à Amiens.
 NAUDIN (Laurent), 56, rue Armand-Carrel à Montreuil-sous-Bois.
 NILSON (Dr F.-L.), à Upsal (Suède).
 NORTON (Lewis), Amoskeay Mills, Manchester, New-Hampshire (États-Unis).
 ORDONNEAU, pharmacien, 39, rue d'Angoulême, à Cognac.
 PERRET, pharmacien, à Moret (Seine-et-Marne).
 PERRUSSEL (Michel), chez MM. Monnet et C^{ie}, à la Plaine, près Genève (Suisse).
 PESCI (Léon), professeur de chimie à l'Institut technique, à Ravenne (Italie).
 PESIER, 11, rue de la Viewarde, à Valenciennes (Nord).
 PETERS, 46, rue du Pont-d'Isle à Liège (Belgique).
 PÉTRIEFF (Basil), professeur à l'Université d'Odessa (Russie).
 PEYROT-DESGACHONS, pharmacien, au Blanc (Indre).
 PLIMPTON (Richard T.), chimiste, Lansdowne Road, Clapham Road, Londres.
 PORUMBARU (R.), professeur à l'École d'application, 28, rue des Apôtres, à Bucharest (Roumanie).
 POTTIER (Charles), rédacteur du *Moniteur des produits chimiques*, 17, rue Saint-Gilles, à Paris.
 PRUD'HOMME (Maurice), chimiste, chez MM. Boeringer et Zücher, à Epinal (Vosges).
 PURGOLD (Th. Dr), 52, Furststatskaja, à Saint-Pétersbourg.
 REBOUL (E.), doyen de la Faculté des sciences de Marseille, 39, allée de Meilhan.
 RENARD, 32, boulevard de la Madeleine, à Marseille.

Il tient simplement, pour prendre date, à en signaler la présence à la Société, remettant à plus tard l'étude complète qu'il poursuit en ce moment.

M. CARNOT, en faisant agir certains réducteurs sur des sels d'or très étendus, a obtenu des dissolutions roses ou pourpres qu'il considère les unes comme des sels de protoxyde d'or, les autres comme des sels doubles de protoxyde d'or et de peroxyde de fer (arséniate, phosphate, etc.). La coloration rose qui se produit en présence de l'arséniate de fer est un caractère extrêmement sensible, et peut servir à la recherche qualitative et même à l'évaluation quantitative de très petites quantités d'or.

M. ALLAIN a étudié les éthers de l'acide carbo-glucosique de M. Schutzenberger. Il décrit de nouveaux composés, résultant de l'action de l'acide cyanhydrique sur la galactose et sur les camphres, et qui paraissent analogues à l'acide carbo-glucosique.

M. HANNIOT a étudié la transformation de la brucine en strychnine, mais il n'est pas arrivé aux mêmes résultats que les auteurs qui se sont déjà occupés de ce sujet. L'oxydation de la strychnine, au moyen du permanganate potassique, lui a fourni un acide en $C^{10}H^{11}AzO^3$, dont il a étudié le sel d'argent, le chlorhydrate et le chloroplatinate.

MM. Camille VINCENT et ROUX ont préparé deux benzylnaphtalines, en employant la méthode générale de synthèse due à MM. FRIEDEL et CRAFTS. Ils ont oxydé ces deux composés au moyen de l'acide nitrique étendu de deux volumes d'eau, et ont obtenu les deux acétones correspondantes.

M. l'abbé GODEFROY a étudié l'action simultanée du chlore et du bichromate de potassium sur un grand nombre de corps organiques. Les produits formés sont complexes; parmi les composés minéraux qui prennent naissance se trouve un oxyde de chrome $Cr^2O^4, 3H^2O$, qui perd son eau à 250° . Vers 300° , il dégage de l'oxygène, et se transforme d'abord en un sesquioxyde noir, Cr^2O^3 , et finalement en sesquioxyde vert. L'auteur signale ensuite un chlorure double $4KCl + Cr^2Cl^6 + H^2O$, qui constitue la majeure partie du résidu.

M. OECHSNER présente une note de M. MAUMENÉ sur la fusibilité des sels.

Il entretient ensuite la Société de l'action de l'eau bouillante sur les chloroplatinates des bases de la série quinoléique.

MM. FRIEDEL et CRAFTS ont préparé l'aluminium phényle en

chauffant de l'aluminium en feuilles avec du mercure phényle en tubes scellés. L'analyse et les réactions de ce corps justifient sa nature organo-métallique.

M. MILLOT critique la méthode de M. GLADNING relative au dosage des superphosphates. Il a répété les expériences de cet auteur, et regarde son procédé comme à peu près comparable au procédé employé actuellement par les chimistes français.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur les deux benzylnaphtalines isomériques; par MM. Camille VINCENT et Léon ROUX.

On sait que l'on obtient la benzylnaphtaline $C^{10}H^7-CH^2-C^6H^5$, en traitant la naphthaline par le chlorure de benzyle en présence du zinc en poudre (Froté, *Comptes rendus*, t. 76, p. 639, et Miquel, *Bull. Soc. chim.*, t. 26, p. 2).

Mais dans cette opération, des deux carbures qui correspondent aux deux positions α et β de la naphthaline, un seul se forme d'une manière notable; l'autre isomère, ne se produisant qu'en faible quantité, a échappé à l'observation.

Au contraire, en appliquant à la préparation de la benzylnaphtaline la méthode générale au chlorure d'aluminium de MM. Friedel et Crafts, nous avons pu obtenir les deux hydrocarbures isomériques.

Pour les préparer, on ajoute à 160 grammes de naphthaline fondue 80 grammes de chlorure de benzyle, et on y projette par petites portions 6 à 8 grammes de chlorure d'aluminium anhydre. Il se produit aussitôt une réaction très vive et un dégagement très abondant d'acide chlorhydrique. La réaction terminée, on verse la matière dans de l'eau, qu'on porte à l'ébullition pour détruire le chlorure d'aluminium; on laisse la masse se solidifier et on la soumet à la distillation. La naphthaline en excès passe d'abord, et, à partir de 300° , il distille un liquide légèrement ambré qui finit par se prendre en masse au bout de quelque temps, et qui renferme les deux benzylnaphtalines isomériques, accompagnées de produits huileux. On exprime et on fait cristalliser dans l'alcool bouillant, en employant 300 à 350 grammes d'alcool pour 30 grammes de carbure.

Mais il est facile de diriger l'expérience de manière à obtenir presque exclusivement l'un ou l'autre des deux hydrocarbures.

Pour préparer la benzylnaphtaline- α , on chauffe le mélange de naphtaline et de chlorure de benzyle à 80-90° seulement, et on arrête la réaction au bout de 10 minutes en versant les produits dans l'eau bouillante. On distille, on laisse le liquide se prendre et on fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Par refroidissement, la liqueur se remplit de fines lamelles enchevêtrées. On les sèche sur l'acide sulfurique, on les froisse entre les doigts, et on les tamise sur une toile métallique. La benzylnaphtaline- α , qui est formée de lamelles déliées, passe à travers la toile, et on l'obtient tout à fait pure par deux ou trois cristallisations dans l'alcool. La benzylnaphtaline- β restée sur le tamis est purifiée à part.

On peut aussi, dans cette préparation, remplacer très avantageusement le chlorure d'aluminium par le chlorure de zinc. A cet effet, on chauffe pendant une heure et demie à 150° le mélange de naphtaline et de chlorure de benzyle, et on ajoute par petites portions du chlorure de zinc représentant les 20 0/0 du poids de la naphtaline employée. On décante les produits de la réaction, avant qu'ils se solidifient, pour séparer le chlorure de zinc, et on distille immédiatement, sans avoir besoin de traiter par l'eau. On fait cristalliser dans l'alcool, et on purifie comme nous l'avons indiqué.

Dans ces conditions, la benzylnaphtaline- α se présente sous forme de lamelles brillantes, incolores, d'apparence orthorhombique, agissant très vivement sur la lumière polarisée et éteignant parallèlement aux arêtes. Il ne nous a pas été possible de mesurer ces cristaux. Néanmoins, nous avons constaté que d'autres dissolvants, tels que l'éther de pétrole, abandonnent cet hydrocarbure sous forme de prismes klinorhombiques.

Très soluble dans la benzine, le chloroforme, l'éther, l'alcool bouillant, etc..., la benzylnaphtaline- α se dissout seulement dans 60 parties d'alcool ordinaire, à la température de 15°.

Elle fond à 59° et distille sans altération vers 345°. Sa densité à 0° est 1,165.

Pour obtenir la benzylnaphtaline- β , il faut, au contraire, chauffer à 160° pendant une heure le mélange de naphtaline et de chlorure de benzyle, en y ajoutant de temps en temps du chlorure d'aluminium par très petites portions. On distille, après avoir traité par l'eau, et on fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Il se dépose

par refroidissement une couche huileuse de benzylnaphtaline en surfusion. On décante l'alcool clair à peu près froid, et par évaporation on obtient la benzylnaphtaline- β , qui se présente sous forme d'octaèdres klinorhombiques volumineux. La partie huileuse cristallise à la longue, est pressée dans des papiers buvards, et traitée de la même manière. On purifie la benzylnaphtaline- β par deux à trois cristallisations dans l'alcool.

Dans ces cristallisations successives, les octaèdres se transforment peu à peu, et on obtient finalement le carbure sous forme de prismes klinorhombiques, avec des pointements octaédriques. L'angle de ces prismes est de $68^{\circ}12'$. Ils agissent sur la lumière polarisée. Sur l'une des faces, la ligne d'extinction fait avec les arêtes du prisme un angle de $28-29^{\circ}$, et sur l'autre un angle de $25-26^{\circ}$.

Très soluble dans la benzine, le chloroforme, l'alcool bouillant, etc., la benzylnaphtaline- β se dissout dans 44 parties d'alcool à 15° .

Elle fond à 55° ou $55^{\circ},5$ et distille sans altération vers 345° , comme la benzylnaphtaline- α .

Sa densité à 0° est 1,176.

Avec le chlorure de zinc, on n'obtient que de très petites quantités de benzylnaphtaline- β .

En même temps que les deux benzylnaphtalines, il se forme, quand on emploie le chlorure d'aluminium, des proportions notables de dinaphtyle. Cet hydrocarbure, en effet, comme l'a indiqué récemment M. Friedel, se produit en abondance, quand on chauffe de la naphtaline avec du chlorure d'aluminium, même à basse température. Il n'en est pas de même avec le chlorure de zinc, qui ne paraît pas avoir d'action sur la naphtaline, même à la température d'ébullition de celle-ci.

Pour fixer les positions respectives de la naphtaline dans les deux benzylnaphtalines, nous avons soumis ces hydrocarbures à l'oxydation, et nous avons ainsi obtenu les deux naphtylphényl-kétones α et β , dont la constitution est connue; $C^{10}H^7-CO-C^6H^5$, ces deux composés ayant été préparés isolément au moyen des acides naphthoïques α et β , de la benzine et de l'anhydride phosphorique.

Pour faire cette oxydation, il suffit de chauffer au réfrigérant ascendant pendant vingt-huit heures, 10 grammes de benzylnaphtaline, avec 100 grammes d'acide nitrique étendu de

200 grammes d'eau. Les carbures sont complètement transformés en acétones; avec la benzylnaphtaline α , on obtient la naphtylphénylkétone- α fondant à $75^{\circ},0$, et avec la benzylnaphtaline β , la naphtylphénylkétone- β fondant à $81^{\circ},5$.

Avec le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, il se forme de l'acide benzoïque, le groupe naphtyle étant brûlé complètement.

Avec l'acide chromique en solution acétique, la benzylnaphtaline paraît être entièrement brûlée, même lorsqu'on opère à basse température.

Sur la désinfection des alcools mauvais goût par l'électrolyse des flegmes (Réclamation à propos d'une critique récente) par M. Laurent NAUDIN.

J'ai eu l'honneur de présenter à la Société deux mémoires sur la désinfection des alcools mauvais goût par l'électrolyse des flegmes, tous les deux insérés dans le *Bulletin* (t. 30, p. 273, 1881, et t. 30, p. 626, 1883).

Le dernier mémoire, ayant eu uniquement pour objet de faire connaître les perfectionnements apportés depuis deux ans à l'agencement des appareils, a donné lieu, dans le *Chemiker-Zeitung*, p. 892, n° 56, journal allemand de chimie technologique, à une critique formulée avec un tel parti pris de dénigrement que je ne l'aurais certes pas relevée si le rédacteur anonyme du *Chemiker-Zeitung* n'avait mis en cause la Société chimique elle-même.

J'extraits, d'une description fort embrouillée, les deux points principaux suivants sur lesquels porte la critique :

1° L'alcool traité par la pile zinc-cuivre reste souillé de sulfate de cuivre arsénical, d'acide chlorhydrique et de chlorure de zinc ;

2° Les effets produits par les gaz hydrogène et oxygène, dégagés aux deux pôles de l'électrolyseur, doivent se contrarier et finalement annuler toute espèce d'action désinfectante.

L'auteur anonyme de cette savante critique finit en invitant la Société chimique de Paris à faire une enquête pour vérifier si réellement le procédé en question fonctionne sur les principes que j'ai énoncés. Voici ma réponse :

· Ou bien le rédacteur de cette note bienveillante n'a pas lu mon premier mémoire, ou bien, ce qui est plus probable, ce critique

anonyme est insuffisamment pourvu de connaissances scientifiques et technologiques.

Le sulfate de cuivre ajouté par millièmes, tous les huit jours, aux flegmes à désinfecter, ne peut exister en présence du zinc ; c'est là un fait de connaissance vulgaire, et ce sulfate cuivrique contiendrait-il des traces d'arsenic que cet arsenic se déposerait sur le zinc au même titre que le cuivre ; le cuivre et l'arsenic jouant par rapport au zinc le rôle d'élément non oxydable.

En ce qui touche l'acide chlorhydrique servant à la régénération de la pile zinc-cuivre et à l'acidulation dans les voltamètres, il est immédiatement détruit, puisque, dans les deux cas, ces mêmes flegmes sont neutralisés par le zinc métallique avant leur passage dans le rectificateur. J'ajouterai que le rectificateur sépare intégralement l'alcool du chlorure de zinc.

Quant au second point, relatif à la théorie de l'électrolyseur, j'ai expliqué que l'emploi de cet appareil avait pour but de brûler, par oxydation, les mauvais goûts que l'hydrogénation ne pouvait atteindre.

En terminant, j'invite le critique anonyme du *Chemiker-Zeitung* à étudier de plus près les questions qu'il traite ; peut-être sera-t-il plus impartial.

Action combinée du dichromate de potassium et des corps halogènes sur les matières organiques ; par M. l'abbé GODEFROY.

Je signale, pour prendre date, l'ensemble des travaux, encore fort incomplets, que j'ai entrepris au laboratoire de l'Institut catholique.

Jusqu'à ce jour, pour oxyder les matières organiques, à l'aide du dichromate de potassium, on faisait réagir ce sel, en présence de l'acide sulfurique ; j'ai eu l'idée de remplacer l'acide par un des corps halogènes Cl.Br.I, espérant ainsi obtenir, non seulement des dérivés organiques oxydés, mais aussi des dérivés oxy-halogènes et, de plus, quelques composés du chrome. Le résultat a répondu à mon attente.

En général, les corps réducteurs sont attaqués énergiquement lorsqu'on emploie le Cl ou le Br ; mais, avec l'iode, la réaction est moins énergique et doit être complétée par l'action de la chaleur.

Voici quelques détails relatifs à l'un des cas les plus nets :

ACTION COMBINÉE DU DICHROMATE DE K ET DU CHLORE
SUR L'ALCOOL ÉTHYLIQUE.

I. DESCRIPTION DE LA RÉACTION.

On mêle dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, 700 grammes d'alcool ordinaire, 300 grammes de dichromate de K finement pulvérisé, et on fait passer à travers le mélange un courant de chlore desséché.

La masse brunit rapidement et une violente ébullition se manifeste. Au bout de trois quarts d'heure environ, le dichromate est entièrement transformé en une masse pulvérulente brune, mélangée de petits cristaux grenus de chlorure de potassium.

Bientôt une teinte verte apparaît et augmente rapidement d'intensité pendant que le corps brun disparaît; à sa place, on voit se déposer bientôt une masse grenue d'une belle couleur rose, tandis que le liquide surnageant conserve sa teinte verte.

La réaction est achevée au bout de huit à dix heures, mais suivant la rapidité du courant gazeux, elle peut durer plus longtemps, dix-huit à vingt heures, et même plus.

II. PRINCIPAUX PRODUITS DE LA RÉACTION.

Ces produits sont de deux espèces :

- 1° Des produits minéraux ;
- 2° Des produits organiques.

1° *Produits minéraux.*

Ils sont différents au début et à la fin de la réaction.

I. *Au début*, on trouve les corps suivants :

- 1° *Chlorure de potassium* ;
- 2° *Un oxyde de chrome* $\text{Cr}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$.

L'étude de ce corps est à peu près terminé.

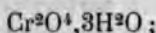
Pour le recueillir on peut, dans l'expérience signalée, arrêter le passage du chlore dès l'apparition de la teinte verte, puis l'isoler par des lavages successifs ; mais on l'obtient plus facilement à l'état de pureté complète, en remplaçant le chlore par l'iode, et en procédant de la façon suivante :

On chauffe pendant 5 à 6 heures au réfrigérant ascendant, un mélange de : iode, 30 grainnes ; dichromate de K, 80 grammes ;

M. GODEFROY. — MÉTHODE D'OXYDAT

alcool, 70 grammes ; eau, 350 grammes ; puis on jette le tout sur un filtre : le liquide clair qui s'écoule donne des sels chromés qui sont à l'étude. La partie solide est recueillie et placée tout humide dans un matras avec de l'eau qu'on soumet à l'ébullition pour chasser l'iodoforme produit pendant la réaction : puis on lave le précipité, à l'eau bouillante, jusqu'à ce que ce liquide ne se colore plus en jaune.

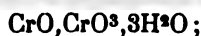
On recueille ainsi 15 grammes de produit pur ; il se présente sous la forme d'une poudre brune molle, composée de petites lamelles brillantes qui, vues au microscope, sont transparentes et d'un jaune brun. Ce corps répond exactement à la formule



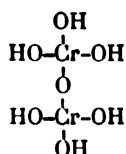
sa composition centésimale est la suivante :

	Trouvé		Calculé pour $\text{Cr}^2\text{O}^4, 3\text{H}^2\text{O}$
Cr.	46,9	Cr.	47
O	28,8	O	28,7
H ² O	24,3	H ² O	24,3
	100		100

On pourrait le considérer comme un chromate de protoxyde de chrome hydraté



mais j'ai été amené, par des considérations théoriques qui seront exposées plus loin, à le représenter par la formule de constitution suivante :



Ce corps jouit de propriétés oxydantes vis-à-vis des corps réducteurs ; ces propriétés sont exagérées en présence des halogènes ; et, pour cette raison, il joue un rôle important dans la réaction générale qui fait l'objet de cette communication.

Chauffé brusquement au rouge, il se décompose avec incandescence, et laisse un résidu de sesquioxyde de chrome vert.

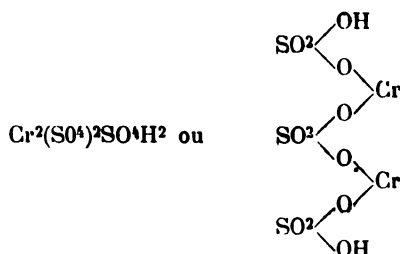
Maintenu longtemps à une température voisine de 300°, il perd assez rapidement trois molécules d'eau ; puis lentement de l'oxygène ; et il se transforme en une poudre noire scintillante qui a

exactement la composition du sesquioxyde de chrome et qui est une *nouvelle variété isomérique de ce corps*.

Le sesquioxyde noir chauffé au-dessus du rouge sombre, devient d'un beau vert.

L'oxyde brun est insoluble dans les acides faibles, même bouillants; cette propriété le distingue nettement du chromate de sesquioxyde de chrome : il n'est soluble que dans les acides concentrés bouillants.

Le sesquioxyde noir, qui en provient, est entièrement inattaquable par les acides, sauf par l'acide sulfurique qui, à chaud, le transforme brusquement en une masse épaisse, gris sale à la lumière naturelle, d'un beau vert tendre à la lumière artificielle. Ce dernier corps répond à la formule :



II. *A la fin de la réaction on recueille les corps qui suivent :*

1° *Chlorure double de potassium et de chrome* $4 \text{KCl}, \text{Cr}^2\text{Cl}^6, \text{H}^2\text{O}$.

Ce corps est représenté par la poudre rouge qui apparaît vers la fin de la réaction.

Ce chlorure double chauffé perd une molécule d'eau, devient d'un beau violet qui fonce rapidement et vire au bleu ardoisé. En refroidissant à l'abri de l'humidité, il repasse par les mêmes teintes jusqu'au violet; mais il ne redevient rose qu'en absorbant la molécule d'eau qu'il avait perdue.

Ce composé ne peut être dissous dans l'eau qui le dédouble rapidement en chlorure de potassium et en oxychlorure de chrome, avec dégagement de chaleur.

2° *Chlorures et oxychlorures de chrome.*

Ces corps n'ont pas encore été analysés : ils se trouvent dans la liqueur verte d'où on peut les isoler par cristallisation dans le vide. Les cristaux obtenus pendant l'hiver dernier et mis de côté

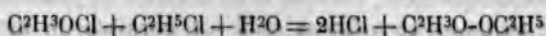
pour être examinés ultérieurement, se sont dissous dans leur eau de cristallisation lorsque, à l'arrivée de l'été, la température ambiante est devenue plus élevée. Leur étude sera re-

3° Produits organiques.

Ces produits ne sont encore qu'imparfaitement étudiés; ceux du début de la réaction diffèrent de ceux que l'on rencontre à la fin.

I. *Au début.* — 1° Aldéhyde; 2° chlorure d'éthyle; 3° chlorure d'acétyle; 4° acétate d'éthyle.

Ce dernier dérivé se forme, en partie, par la réaction directe du mélange de chlorure d'éthyle et du chlorure d'acétyle sur l'eau, d'après l'équation suivante vérifiée directement :



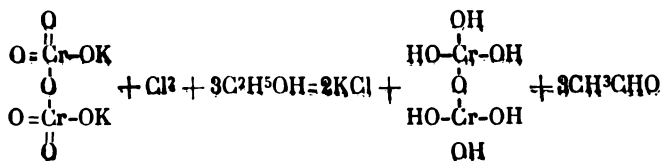
II. *A la fin.* — Des liquides chlorés dont la séparation est longue et pénible, ils sont en ce moment à l'étude.

III. THÉORIE DE LA RÉACTION.

La réaction, dont les principaux produits viennent d'être signalés, présente deux phases principales distinctes.

Première phase. — Le corps halogène attaque le dichromate et s'empare de son potassium comme le prouve la formation immédiate du chlorure de potassium; la molécule de dichromate représente alors un corps incomplet formé de deux molécules d'acide chromique soudées par un atome d'oxygène. Ce corps se sature aussitôt aux dépens de l'alcool qui, abandonnant de l'hydrogène, passe à l'état de dérivés plus oxydés parmi lesquels on trouve surtout l'aldéhyde.

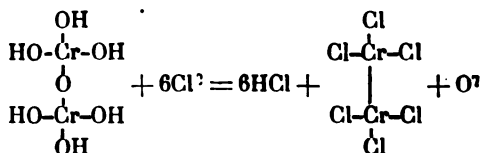
L'équation suivante rend compte de ces transformations et, en même temps, indique clairement la constitution de l'oxyde brun dont il a été parlé :



Deuxième phase. — Le chlore réagit sur l'oxyde de chrome formé dont il attaque les oxydrides: une partie de l'halogène

s'empare de l'hydrogène, tandis que l'oxygène réagit sur les corps organiques ; l'autre partie se substitue aux oxhydriles pour former du sesquichlorure et probablement des oxychlorures de chrome.

L'équation suivante rend compte de la formation du sesquichlorure.



En résumé, le corps organique est oxydé énergiquement et comme méthodiquement, puisque le dichromate de potassium cède lentement *tout son oxygène* et qu'il est possible de modérer à son gré l'oxydation en ralentissant plus ou moins le courant de chlore, ou l'arrivée du brome, si l'on opère avec ce liquide. En même temps que l'oxydation, une autre action intervient : celle de l'halogène employé.

APPENDICE.

Application de la méthode à quelques autres composés.

Je dois essayer la méthode, non seulement sur les autres alcools mais encore sur un certain nombre de corps organiques, appartenant à différentes fonctions.

Déjà quelques-uns de ces essais ont été tentés provisoirement et ont donné des résultats non étudiés : je me contente de signaler rapidement quelques-uns des plus importants.

Le mélange d'aniline, de dichromate et d'iode a donné outre la mauvéine, une petite quantité d'une belle matière rouge, de longues aiguilles minces extrêmement flexibles, et un précipité insoluble d'un beau noir, contenant le chrome.

En chauffant légèrement *la quinone, le dichromate et l'iode mélangés*, on obtient de belles lames rhomboïdales micacées, minces et transparentes, possédant deux axes optiques très écartés.

Le même mélange en solution acétique chauffé donne de l'iodoforme en abondance et une masse sirupeuse de couleur rouge sang par transparence.

La calcination sèche d'un mélange de *résorcine*, *dichromate* et *iode* donne une masse brun rouge, soluble dans les alcalis avec fluorescence d'un bleu verdâtre, précipitable par les acides.

Toutes ces réactions et d'autres non signalées sont encore à peine étudiées ; mais elles suffisent pour mettre en lumière une nouvelle méthode d'oxydation et d'oxy-halogénéation, dont je me réserve l'étude.

Sur une nouvelle pile à oxyde de cuivre ;
par MM. F. de LALANDE et G. CHAPERON.

Nous sommes arrivés à établir une nouvelle pile à un seul liquide et à dépolarisant solide en associant l'oxyde de cuivre, la potasse caustique et le zinc ; cette pile jouit de propriétés remarquables.

La figure 1 représente une disposition très simple. Au fond d'un vase de verre V, nous plaçons une boîte de tôle de fer A



Fig. 1.

renfermant l'oxyde de cuivre B, et portant un fil de cuivre C isolé par un bout de tube de caoutchouc. Le zinc est constitué par un gros fil de ce métal enroulé sous forme de spirale plate D et suspendu à un couvercle E, qui porte une borne F réunie au zinc. Un tube de caoutchouc G recouvre le zinc à l'endroit où il plonge

dans le liquide pour l'empêcher de se couper à ce niveau. — Le vase est rempli d'une solution de potasse à 30 ou 40 0/0.

En mélangeant à l'oxyde de cuivre de l'oxychlorure de magnésium en pâte de façon à transformer le tout en une masse épaisse que nous introduisons dans les boîtes métalliques, nous formons des agglomérés poreux de solidité croissante avec la quantité de ciment employée (5 à 10 0/0) et d'un usage très commode.

La figure 2 représente une disposition à agglomérés. Le vase V est muni d'un couvercle de cuivre E se vissant sur le verre; ce



Fig. 2.

couvercle porte deux lames verticales de tôle A, A', contre lesquelles sont maintenus des agglomérés prismatiques B, B'. La borne C portée par le couvercle constitue le pôle positif. Le zinc est formé par un simple crayon D passant dans un tube fixé au centre du couvercle; le caoutchouc G est replié sur ce tube de façon à produire un joint étanche; un autre tube fendu H sert de soupape. Un bracelet de caoutchouc K, qui s'applique sur le verre et sur le couvercle, rend la fermeture hermétique.

L'emploi de vases en fer, fonte ou cuivre, qui restent inattaqués par le liquide excitateur, nous permet de construire facilement des éléments à grande surface (fig. 3). Le vase A formant l'électrode positif de la pile est en tôle de fer brasée sur les arêtes verticales; il a 40 centimètres de longueur sur 20 centimètres

largeur et 10 centimètres environ de hauteur. On recouvre le fond d'une couche d'oxyde de cuivre B, et on dispose dans les quatre

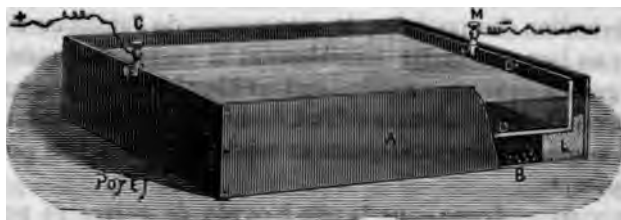


Fig. 3.

angles des isolateurs en porcelaine qui supportent une plaque de zinc horizontale DD', redressée verticalement à l'une de ses extrémités et maintenue à distance de l'oxyde de cuivre et des parois métalliques du vase; celui-ci est rempli aux trois quarts par une solution de potasse. Pour éviter l'absorption trop rapide de l'acide carbonique de l'air par une grande surface, nous la recouvrons d'une mince couche de pétrole lourd. — Ces éléments se superposent facilement de façon à occuper peu de place.

Comme les piles à dépolarisant solide, la nouvelle pile présente l'avantage de ne consommer les produits qu'elle contient qu'en proportion de son travail. Le zinc amalgamé et l'oxyde de cuivre ne sont, en effet, nullement attaqués par la solution alcaline: c'est donc une pile de durée.

Pendant le travail de la pile, l'eau est décomposée: le zinc s'oxyde et se dissout dans la potasse pendant que l'hydrogène réduit l'oxyde de cuivre à l'état de cuivre métallique. Le cuivre poreux ainsi obtenu est très convenable pour les analyses organiques.

La force électromotrice à l'origine est très voisine de 1 volt. La résistance intérieure est très faible: on peut l'évaluer à $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{4}$ d'ohm pour des surfaces polaires d'un décimètre carré séparées l'une de l'autre par une distance de cinq centimètres. Le débit de ces couples est considérable; les petits modèles représentés figures 1 et 2 peuvent donner environ deux ampères en court circuit; le grand modèle donne couramment 15 à 20 ampères. Deux de ces éléments peuvent remplacer un élément Bunsen de grand modèle.

(1) Ces piles sont construites par la maison de Branville et Cie, 25, rue de la Montagne Sainte-Geneviève, à Paris.

Ces éléments jouissent d'une constance remarquable et peuvent travailler sans polarisation notable et presque jusqu'à complet épuisement dans les conditions même les plus défavorables. La transformation des produits, le changement de l'alcali en zincate alcalin ne font pas varier sensiblement la résistance intérieure. Cette grande constance est due surtout à la réduction progressive de l'électrode dépolarisante à l'état de métal très bon conducteur, ce qui augmente singulièrement sa conductibilité et son pouvoir dépolarisant.

L'énergie contenue dans la pile à oxyde de cuivre et potasse est considérable et bien supérieure à celle emmagasinée par un accumulateur du même poids, mais le débit est beaucoup moins rapide. La potasse peut être employée en solutions concentrées à 30, 40, 60 0/0; les produits nécessaires à la réaction peuvent être condensés sous un poids relativement faible.

Nous préférons en général la potasse à la soude, malgré son prix et son poids moléculaire plus élevés, parce qu'elle ne donne pas naissance comme la soude à des sels grimpants.

Nos éléments travaillent pendant des centaines d'heures sur de faibles résistances, et ce travail peut leur être demandé à un moment quelconque, par exemple plusieurs mois après qu'ils ont été montés. Il faut seulement les protéger par un couvercle contre l'action de l'acide carbonique de l'air qui précipite à la longue de l'oxyde de zinc à l'état cristallin.

Divers modes de régénération peuvent rendre cette pile très économique. Le cuivre réduit absorbe assez facilement l'oxygène par simple exposition à l'air humide, et peut servir à nouveau. Un grillage oxydant produit très rapidement le même résultat. Enfin, en traitant la pile épuisée comme un accumulateur, c'est-à-dire en y faisant passer un courant inverse, on ramène les divers produits à leur état primitif : le cuivre absorbe intégralement l'oxygène, et l'alcali se régénère pendant que le zinc se dépose; mais l'état spongieux du zinc déposé oblige à le soumettre à une nouvelle manipulation ou à le recevoir sur un support de mercure.

En résumé, la pile à oxyde de cuivre est une pile de durée et de quantité qui, par ses propriétés spéciales, nous semble appelée à rendre de réels services, notamment dans les laboratoires.

Chaleur de formation des alcoolates; par M. de FORCRAND.

Un certain nombre d'oxydes métalliques s'unissent aux alcools avec élimination d'eau pour former des alcoolates. Les composés qui prennent naissance dans ces réactions sont comparables aux sels formés par les acides faibles au point de vue de l'action décomposante de l'eau. Ainsi M. Berthelot a montré (1) que le mélange des dissolutions d'alcool et de soude ne dégage plus de chaleur à partir de $160 \text{ H}^2\text{O}^2$ environ; avec les alcools polyatomiques la décomposition par l'eau est moins complète, quoique manifeste. J'ai cherché, dans les expériences qui suivent, à préciser ce caractère, en déterminant la chaleur de formation des deux alcoolates les mieux connus, l'éthylate de soude et l'éthylate de baryte.

Alcoolate de soude. — On prépare ce corps, soit en dissolvant la soude caustique dans l'alcool absolu, ce qui fournit un mélange complexe contenant des hydrates et des alcoolates dissociés (soude alcoolique), soit en dissolvant le sodium dans l'alcool absolu. Ce dernier procédé permet d'isoler plusieurs combinaisons.

On a remarqué depuis longtemps que lorsqu'on dissout 1 éq. de sodium avec 1 éq. d'alcool, le dégagement d'hydrogène s'arrête bien avant que tout le métal ait disparu. D'après Geuther et Scheitz, avec 1 éq. de sodium pour 5 d'alcool, on obtient une dissolution complète en laissant la liqueur s'échauffer; avec 4 éq. d'alcool, il faut aider la réaction par la chaleur; avec 3 éq., il reste toujours du sodium non attaqué. Par refroidissement on obtient de belles aiguilles blanches auxquelles ils ont attribué la formule $\text{C}^4\text{H}^5\text{NaO}^2, 2\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2$.

Wanklyn (3) a préparé un autre composé $\text{C}^4\text{H}^5\text{NaO}^2, 3\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2$, amorphe, en chauffant à 100° le liquide obtenu par la dissolution du sodium dans l'alcool absolu. Enfin, en distillant ces alcoolates à 200° dans un courant d'hydrogène, on obtient le composé $\text{C}^4\text{H}^5\text{NaO}^2$.

J'ai préparé ces trois combinaisons de la manière suivante :

L'alcoolate $\text{C}^4\text{H}^5\text{NaO}^2, 3\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2$, en aiguilles incolores, transparentes, en distillant dans le vide le produit de l'action du

(1) *Mécan. chim.*, t. 11, p. 562.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, 11, 60.

(3) *Ann. Chem. Pharm.* 150, 200.

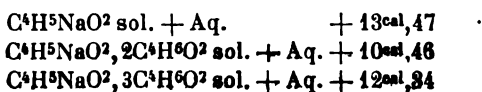
sodium sur l'alcool en excès, à la température ordinaire (+ 20°).

L'alcoolate $C^4H^5NaO^2, 2C^4H^6O^2$ par le même procédé, mais en chauffant la cornue à 70°. Chacune de ces opérations doit être prolongée pendant plusieurs heures.

L'alcoolate $C^4H^5NaO^2$ en chauffant à 200° les composés précédents dans un courant d'hydrogène.

Ces trois alcoolates sont très altérables par l'oxygène qui les colore en brun, et par l'humidité. Cependant en opérant dans des flacons remplis d'azote, on peut les obtenir incolores, mais ils contiennent constamment de 1/13 à 1/14 d'éq. d'hydrate de soude.

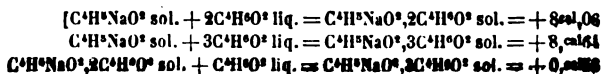
On a tenu compte de cette impureté dans le calcul des expériences. La dissolution dans l'eau de ces trois composés a donné à + 20° :



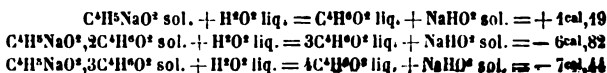
d'où l'on tire :



On remarque que la chaleur de formation de l'alcoolate à partir de $NaHO^2$ (+ 0,25) est la même que celle qui a été trouvée précédemment pour le glycolate de soude bibasique. A partir de la soude anhydre, on trouve + 17,35; l'alcool et l'eau jouent donc un rôle équivalent vis-à-vis de la soude anhydre. En outre, le nombre + 0,25 qui est presque nul, paraît en contradiction avec l'existence du dégagement de chaleur qui se produit par le mélange des dissolutions concentrées d'alcool et de soude. La raison de cette anomalie paraît être la formation des alcoolates polyalcooliques. En effet, on déduit encore des nombres précédents :



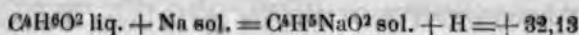
Pour les réactions inverses, on trouve de même :



Ces derniers nombres expliquent l'action de l'eau sur l'alcoo-

late $C^4H^5NaO^2$; mais il semble tout d'abord que cette action devrait être nulle sur les alcoolates polyalcooliques, et, par suite, sur les dissolutions alcooliques de ces composés. En réalité, tout dépend des quantités d'eau qui entrent en réaction, car en présence d'un excès d'eau, il faut tenir compte de la dissolution de l'hydrate de soude et de l'alcool éliminés, phénomènes qui dégagent $+9,78 + 7,5 = +17,28$ ou $+9,78 + 10,00 = +19,78$. En outre, dans le cas des dissolutions alcooliques, les alcoolates polyalcooliques sont dissociés, de sorte qu'il existe toujours un peu d'alcoolate $C^4H^5NaO^2$ libre, sur lequel la réaction exothermique $(+1,19)$ peut se produire avec formation d'hydrate de soude. Cet hydrate restant dissous, en présence de l'alcool en excès et des alcoolates dissociés donne lieu à des équilibres complexes. Ce sont ces phénomènes qui se produisent lorsqu'on dissout de l'hydrate de soude $NaHO^2$ dans de l'alcool (préparation de la soude alcoolique); ils permettent d'expliquer la présence simultanée, dans de pareilles dissolutions, de l'hydrate de soude et de l'alcoolate.

Enfin, on déduit encore des nombres précédents :



En prenant 4 équivalents d'alcool :



Ce qui explique l'avantage que l'on trouve à faire agir directement le sodium sur l'alcool. Le nombre $+32,13$ est très voisin de $+88,8$ qui correspond à $Na \text{ sol.} + H^2O^2 \text{ liq.} = NaHO^2 \text{ sol.} + H$.

Pour contrôler et préciser les faits précédents, j'ai déterminé directement la chaleur de dissolution du sodium et de l'alcoolate de soude dans un grand excès d'alcool,

Chaleur de dissolution dans l'alcool. — Une fiole de verre mince de 150^{cc} de capacité contient un poids connu d'alcool absolu; elle communique avec un serpentín de verre qui permet de refroidir les gaz et de les conduire au dehors. Le sodium est introduit dans l'alcool au début de l'expérience. La fiole est plongée dans l'eau du calorimètre. Les gaz dégagés sont recueillis sur le mercure. Dans chaque expérience on appréciait la quantité de sodium dissous par trois procédés : une pesée directe du métal, le titrage alcalimétrique de la liqueur finale, et la mesu-

du volume des gaz dégagés ; on a trouvé ainsi constamment les mêmes poids à 1/200 près.

En employant 1 éq. de sodium et 7 d'alcool, la réaction est trop lente à $+0,20^{\circ}$ pour se prêter à des mesures. Avec moins de 7 éq. d'alcool, la dissolution est incomplète. La liqueur obtenue correspond à 1 éq. de métal pour 7 éq. d'alcool, soit 1 éq. d'alcoolate pour 6 d'alcool. Avec un plus grand excès, on a trouvé :

Na sol. + 11 C ⁴ H ⁶ O ² liq.	42cal,68
„ 21 „	44cal,37
„ 41 „	44cal,69
„ 61 „	44cal,62

Il résulte de là que pour obtenir le maximum de chaleur, on ne doit pas dépasser 11 éq. d'alcool. En outre, le nombre 44,69 est très voisin de 43,08 qui correspond à



On retrouve donc constamment l'analogie signalée plus haut entre l'hydrate et l'alcoolate de soude.

On peut aussi conclure de ces nombres la chaleur de dissolution de l'alcoolate C⁴H⁵NaO² dans un grand excès d'alcool, soit 44,69 — 32,13 = $+12,56$.

Chaleur de dissolution de l'alcoolate de soude dans l'alcool. — Les expériences ont été faites en dissolvant successivement dans l'eau des dissolutions alcooliques d'alcoolates de composition connue. On en déduit, pour les chaleurs de dilution de l'alcoolate C⁴H⁵NaO² dans un excès d'alcool :

C ⁴ H ⁵ NaO ² sol. + 5 éq. C ⁴ H ⁶ O ² liq.	+ 8cal,40
„ 7 „	+ 9cal,26
„ 12 „	+ 9cal,58
„ 18,05 „	+ 10cal,61
„ 80 „	+ 12cal,25

Ce dernier nombre $+12,25$ concorde sensiblement avec $+12,56$ trouvé plus haut par une autre méthode.

Alcoolate de baryte. — L'alcoolate de baryte a été préparé par M. Berthelot (1) en faisant agir la baryte anhydre sur l'alcool absolu. L'alcoolate formé se dissout à froid dans l'excès d'alcool ; il se précipite lorsqu'on chauffe cette dissolution ; on le sépare

(1) *Bull. de la Société chimique* t. 8, p. 389.

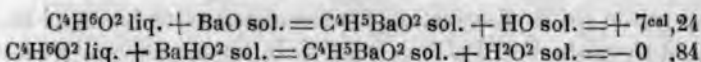
en chassant l'alcool en excès par un courant d'hydrate. Ce composé se détruit très rapidement en présence de l'air humide, en donnant de l'alcool et de l'hydrate. Cette réaction est tellement sensible qu'il est presque impossible d'obtenir exempt d'hydrate.

Dans plusieurs préparations, j'ai trouvé constamment 70 0/0 de BaO (1), au lieu de 67,4 0/0 qu'exigerait $C^4H^5BaO^2$, ce qui indique la présence de 1/10 à 1/5 d'eau d'hydrate pour 1 éq. d'alcoolate.

J'ai dissous ce composé dans un excès d'eau, et calculé la chaleur dégagée en tenant compte de la petite quantité d'hydrate qu'il contenait.

J'ai trouvé $+9^{\text{cal}},88$ pour 1 éq. à $+20^{\circ}$.

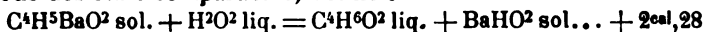
Connaissant la chaleur de dissolution dans l'eau de l'hydrate de baryte et de l'alcool à $+20^{\circ}$, on en déduit :



La réaction analogue avec l'eau donne un nombre assez voisin



La réaction inverse, rapportée aux corps correspondants, pris sous des états comparables, donne :



Ces nombres suffisent pour expliquer le sens général du phénomène ; à partir de l'alcool et de la baryte anhydre, il y a combinaison exothermique ; tandis qu'à partir de la baryte hydratée, il y aurait une absorption de chaleur de $-2^{\text{cal}},28$ pour former de l'eau liquide ; c'est donc la réaction inverse qui doit se produire, en présence d'une quantité d'eau convenable ; résultat conforme à l'expérience.

En présence d'un excès d'alcool, il faut aussi tenir compte de la dissolution de l'alcoolate dans l'alcool et de la formation des

(1) Les analyses étaient faites sur chaque produit : 1° en dosant la baryte à l'état de sulfate ; 2° en dosant alcalimétriquement la baryte après décomposition par un grand excès d'eau, et aussi l'alcool régénéré par l'action de l'eau au moyen de l'alcoomètre. On a pris soin de faire cette double vérification pour l'alcoolate de soude étudié plus haut. Elle est ici tout à fait indispensable, les deux premières opérations permettant de se rendre compte de la pureté de la baryte employée qui contient souvent d'autres bases dont l'équivalent est moindre.

alcoolates secondaires analogues à ceux que forme la soude. En effet, cette dissolution dégage $+ 6^{\text{cal}},25$ pour les proportions $\text{C}^4\text{H}^5\text{BaO}^2 + 7 \text{C}^4\text{H}^5\text{O}^2$, qui donnent une dissolution presque saturée; on obtient même $+ 10^{\text{cal}},00$ pour une grande dilution. Ainsi la réaction



La précipitation de cette dissolution alcoolique d'alcoolate de baryte par une trace d'eau paraît donc impossible. Il y a là une anomalie apparente semblable à celle que présentait la décomposition par l'eau des dissolutions alcooliques d'alcoolate de soude. Mais ici la discussion peut être plus précise.

Il suffit, en effet, de tenir compte à la fois de la dissociation des alcoolates secondaires, et de l'insolubilité de l'hydrate de baryte dans l'alcool.

En raison de la dissociation des alcoolates secondaires en alcool et alcoolate $\text{C}^4\text{H}^5\text{BaO}^2$ au sein de la liqueur même, dissociation analogue à celle des hydrates salins en dissolution aqueuse(1), il existe toujours quelque dose du composé $\text{C}^4\text{H}^5\text{BaO}^2$; en présence de l'eau, elle se change en hydrate, en vertu de la réaction exothermique signalée plus haut ($+ 2^{\text{cal}},28$); cet hydrate étant insoluble, s'élimine. Par suite, les alcoolates secondaires n'étant plus en équilibre reproduisent un peu d'alcoolate



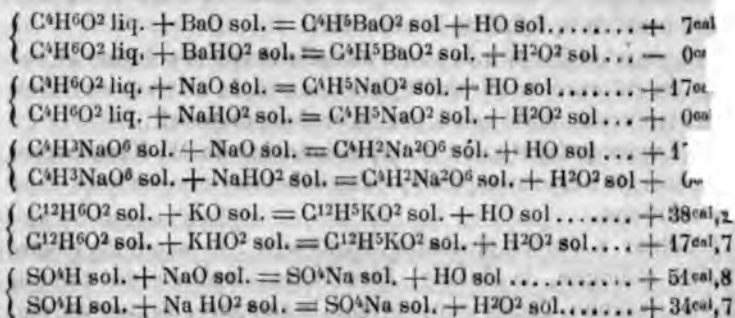
lequel se change à son tour en hydrate s'il rencontre la quantité d'eau nécessaire, et se précipite. La réaction continue ainsi jusqu'à ce que toute l'eau mise en présence ait été éliminée sous forme d'hydrate de baryte. Ce raisonnement est conforme à celui que M. Berthelot a développé (2) pour un grand nombre de réactions salines. Il montre la différence qui existe entre l'action de l'eau sur les alcoolates de soude et les alcoolates de baryte;

(1) *Mécan. chim.*, t. 11, p. 161 à 174.

(2) *Mécan. chim.*, t. 11, p. 667, 744, 747. La précipitation de l'alcoolate de baryte dissous lorsqu'on chauffe la liqueur alcoolique s'explique de même par la formation d'une dose croissante d'alcoolate $\text{C}^4\text{H}^5\text{BaO}^2$ aux dépens des alcoolates polyalcooliques, dont la dissociation augmente sous l'influence de l'échauffement. Le même phénomène se produit pour un grand nombre de sels anhydres qu'on obtient en chauffant les dissolutions aqueuses du sel hydraté; à un moment donné, la proportion du sel anhydre formé croît plus vite que sa solubilité, et le composé se précipite.

dans le premier cas, il se produit des équilibres par coexistence dans la dissolution de l'hydrate et de solate. tandis qu'avec l'alcoolate de baryte, l'eau est const minée à l'état d'hydrate insoluble.

— Si maintenant on compare les nombres précé à qui ont été déterminés, soit pour le glycolate bibas soit pour les phénates alcalins, soit pour les sels d'acides forts, on trouve :



Ce tableau donne une idée exacte de la stabilité relative des combinaisons métalliques des différents alcools et acides, et de leur décomposition par l'eau ou par les acides ; à la condition toutefois de tenir compte des composés secondaires : hydrates, alcoolates secondaires, sels basiques, sels acides, etc., de la solubilité de ces corps et de leur dissociation. La chaleur de formation de ces composés peut, en effet, dans l'état solide, renverser le sens de la réaction, et dans l'état dissous donner lieu à des équilibres. Cet ordre de phénomènes est surtout marqué avec les acides faibles, et, par suite, avec les alcools qui remplissent une fonction analogue.

Correspondance russe ; par M^{me} OLGA DAVIDOFF.

SÉANCE DU 3/15 FÉVRIER 1883.

M. MENCHOUTKINE communique ses recherches sur le déplacement réciproque des bases dans les solutions de leurs sels neutres. Ces recherches ont été faites par la méthode alcalimétrique ; comme réactif indicateur, l'auteur employait la phtaléine du phénol. Voici les résultats obtenus :

1° Les alcalis déplacent complètement l'aniline dans la so

tion aqueuse de ses sels, même lorsqu'elle se trouve en grand excès ;

2° L'hydrate de sodium dissous dans l'alcool, ainsi que l'hydrate de potassium en solution aqueuse déplacent complètement la triéthylamine et l'ammoniaque dans les solutions alcooliques de leurs sels ; le déplacement n'est pas complet lorsqu'il a lieu en présence d'une quantité suffisante d'eau ;

3° La méthylamine et l'éthylamine ne sont pas complètement déplacées par la soude alcoolique ; il reste 5, 6 0/0 de la première base, et 9, 6 0/0 de la seconde ;

4° Lorsqu'on fait agir la soude alcoolique sur la solution alcoolique du chlorure de tétraméthylammonium, la solution se colore instantanément, mais peu à peu la couleur disparaît.

M. Lwoff présente une note préliminaire de M. KANONNIKOFF sur l'énergie réfractive spécifique des substances organiques dans les solutions.

L'auteur a étudié plusieurs substances : le sucre de canne, l'acide quinique, la dulcité, l'érythrite, l'hydrate de chloral, l'acide oxalique, l'acide camphorique, le camphre, la quercite, etc. Voici les résultats obtenus : l'énergie réfractive spécifique de la substance peut être calculée très exactement d'après l'énergie réfractive spécifique de ses solutions, à condition que le dissolvant n'agisse pas sur la substance dissoute.

M. Lwoff présente au nom de M. DIEFF des recherches sur le produit accessoire, distillant entre 165° et 185°, qu'on obtient dans la préparation de l'*allyldiméthylcarbinol*. L'analyse de ce corps et sa densité de vapeur conduisent à la formule $C^9H^{18}O$; ses propriétés optiques, la manière dont il se comporte vis-à-vis du perchlorure de phosphore et du brome, montrent que 2 atomes de carbone y sont unis par une liaison double et qu'il contient un oxhydryle ; il constitue donc un alcool non saturé monoatomique. La formation de ce produit dans la préparation de l'*allyldiméthylcarbinol* est due à la présence d'une certaine quantité d'iodure d'isopropyle mélangé à l'iodure d'allyle employé.

L'auteur, en effet, a préparé le même composé en faisant agir l'iodure d'isopropyle sur l'*allyldiméthylcarbinol* en présence du zinc.

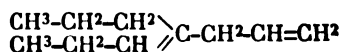
M. Lwoff expose les recherches de MM. NIKOLSKY et SAYTZEFF sur l'hydrocarbure $C^{12}H^{20}$ obtenu en partant de l'*allyldiméthyl-*

carbinol. Ce carbure a été préparé par l'action à 100° en tubes scellés, de 2 volumes d'acide sulfurique ($\text{SO}^4\text{H}^{24}\text{p.} + \text{H}^2\text{O}1\text{p.}$) sur 1 volume d'*allyldiméthylcarbinol*. On le débarrasse d'un produit oxygéné en l'agitant avec Ph^2O^3 , et il distille entre 196-198° (sous $\text{H} = 757^{\text{mm}}$, 7).

L'analyse et la détermination de la densité de vapeur conduisent à la formule $\text{C}^{12}\text{H}^{20}$. Pour déterminer la série à laquelle appartient le nouvel hydrocarbure, les auteurs l'ont soumis à l'action du brome et du gaz chlorhydrique. Les produits obtenus n'ont pu être analysés à cause de leur grande instabilité.

Les auteurs admettent que l'action de l'acide chlorhydrique fumant, en tubes scellés chauffés à 100°, fournit une combinaison $\text{C}^{12}\text{H}^{20}.\text{HCl}$. L'oxydation de l'hydrocarbure, effectuée au moyen du mélange chromique, donne de l'acétone, des acides acétique et propionique, et un acide en $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^6$ ou $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^6$, si l'on en juge d'après l'analyse de ses sels qui cristallisent mal.

M. LUBAVINE expose les recherches de M. RÉFORMATSKY sur l'hydrocarbure obtenu par l'action de l'acide sulfurique ($\text{SO}^4\text{H}^{24}\text{p.} + \text{H}^2\text{O}1\text{p.}$) à 130° sur l'*allyldipropylcarbinol*. Ce carbure a pour formule $\text{C}^{10}\text{H}^{18}$, d'après l'analyse et la densité de vapeur. Il constitue un liquide incolore, d'une odeur caractéristique, bouillant à 158°, d'une densité de 0,7870 à 0°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, altérable à l'air sous l'influence duquel il s'oxyde. Il forme un tétabromure $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{Br}^4$. A l'oxydation, il fournit des acides acétique, propionique et butyrique. L'auteur assigne à cet hydrocarbure la constitution suivante :



Cependant les propriétés optiques ne s'accordent pas avec cette formule; d'après ces propriétés, en effet, il faudrait admettre trois et non pas deux liaisons doubles dans l'hydrocarbure en question.

M. LWOFF annonce que M. CHÉCHOUKOFF, en faisant agir le chlore sur un excès d'isobutylène dans diverses conditions, a observé chaque fois un dégagement d'acide chlorhydrique et la formation du composé $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} > \text{C} = \text{CHCl}$ (chlorure d'isocrotyle).

Le chlore ne peut pas être additionné à l'isobutylène même par l'action du perchlorure de phosphore sur l'isobutylène liquide,

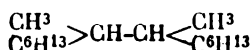
ou par celle du chlore sur une solution d'isobutylène dans le perchlorure de carbone.

M. KURBATOFF a observé qu'en faisant agir le chlore sur la fraction 135-140° du pétrole du Caucase, on obtient un corps cristallin en $C^6H^5Cl^3$ qui fond à 208°. Cette fraction contient en outre un hydrocarbure en C^9H^{18} . La fraction 155-160° fournit, sous l'influence du chlore, des cristaux de trichloromésitylène fondant à 208°.

Le mésitylène libre a été séparé de la manière suivante : la fraction en question a été traitée par l'acide sulfurique fumant et la décomposition du sel de l'acide mésitylène-sulfureux a été effectuée au moyen de l'acide chlorhydrique à la température de 110°. Le mésitylène a été finalement transformé en produit trinitré (fusible à 232°) par l'action d'un mélange d'acides nitrique et sulfurique.

M. KONOVALOFF présente au nom de M. KIRITCHNIKOFF : 1° la description d'un appareil servant à obtenir l'écoulement uniforme d'un liquide quelconque ; 2° un nouveau procédé d'extraction du soufre des minerais.

M. D. PAVLOFF fait connaître les recherches de M. ALEKINE sur le diisooctyle. Le diisooctyle a été préparé par l'action du sodium sur la solution du bromure de capryle $C^8H^{11}Br$ dans le xylène. Son analyse conduit à la formule $C^{16}H^{34}$. C'est un liquide limpide, huileux, presque inodore ; il ne se solidifie pas même à 30° ; il bout à 267°,5-269°,5 ; sa densité = 0,8022 à 0°. La formule rationnelle de l'alcool caprylique étant $\frac{CH^3}{C^6H^{13}} > CH.OH$, la formule du diisooctyle doit-être, selon l'auteur :



M. PRZYBYTEK communique, au nom du D^r STÉFANOWITCH les analyses des eaux contenues dans la cale de plusieurs navires marchands et de guerre russes.

M. SOKOLOFF décrit les modifications qu'il a faites à son appareil servant à l'analyse des gaz.

M. MENDELÉEFF présente au nom de M. POTILITZINE les analyses de l'eau prise dans un volcan de boue situé près du village *Nabambrehisse* (gouvernement de Tiflis) et de l'eau des puits « *Blachébi* » :

	Eau de Nabambrébisso		Eau de Blachébi
Densité	1,0276		1,0306
Résidu solide desséché à 100°	4,082	0/0	4,2849 0/0
— à 120°	3,7927	0/0	4,0984 0/0

NaCl	3,3973	0/0	3,7898 0/0
CO ³ Na ²	0,0798	0/0	0,0140 0/0
CaCl ²	0,0648	0/0	0,0146 0/0
MgCl ²	0,05156	0/0	0,0620 0/0
MgBr ²	0,0092	0/0	0,0105 0/0
MgI ²	0,00385	0/0	—
MgCO ³	0,2337	0/0	0,0341 0/0
Fe ² O ³	0,0029	0/0	0,0009 0/0
SiO ²	0,0077	0/0	0,0058 0/0
Ph ² O ⁵	—		0,002 0/0
Totaux	3,7898	0/0	4,1227 0/0

L'eau de Nabambrébisso renferme des substances organiques, probablement des acides de la série grasse. L'eau de Blachébi ne contient pas de substances organiques mais une quantité notable de phosphates et des traces d'iode.

M. W. PAYLOFF fait connaître un nouveau procédé de formation de l'acide tétrique de M. Demarçay, $3C^4H^4O^2 \cdot H_2O$. L'éther méthylacétylacétique bromé, obtenu (d'après le procédé Demarçay) par l'action du brome sur l'éther méthylacétylacétique en présence de l'eau, étant chauffé pendant 5 à 6 heures en tubes scellés à 100°, fournit de l'acide tétrique (83 0/0 du rendement théorique). Il se forme en même temps du bromure d'éthyle et de l'acide carbonique. Par le procédé de M. Demarçay, le rendement en acide tétrique n'est que de 15 0/0 du rendement théorique. Dans l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide obtenu, il se forme un composé identique, d'après le point d'ébullition et d'après quelques réactions, avec le composé $C^4H^4OCl^4$ (bouillant à 172°) obtenu par M. Demarçay. L'auteur continue ses recherches sur le mode de formation de l'acide tétrique et se propose d'employer la même réaction pour préparer les homologues de cet acide.

Le second fascicule du tome XV du *Journal de la Société chimique russe* renferme les mémoires suivants :

1) Conditions de la transformation du radical propyle en isopropyle, par M. GUSTAVSON (voir la correspondance de novembre).

2) Sur la chaleur de dissolution des mélanges des sels, par M. KROUSTCHOFF (voir la correspondance de janvier).

3) L'analyse des eaux minérales de Slawinsk, par M. ORLOWSKY (voir la correspondance de novembre).

4) Sur le chlorure de pyrosulfuryle, par M. KONOVALOFF. (C. R., t. 95, p. 1284.)

5) L'analyse des concrétions (contenant du soufre), de l'argile réfractaire de Bahmout, par M. KONDAKOFF (voir la correspondance de janvier).

6) Sur la structure des composés nitrés, par M. KISSEL (voir la correspondance de janvier).

7) Sur le déplacement réciproque des bases dans les solutions de leurs sels neutres, par M. MENCHOUTKINE.

8) Sur la chaleur spécifique et la chaleur de vaporisation de quelques-uns des produits obtenus dans la distillation fractionnée du pétrole, par M. KOUKLIN. (Correspondance de janvier.)

9) Sur l'énergie réfractive spécifique des substances organiques dans les solutions, par M. KANONNIKOFF.

10) Sur le produit accessoire obtenu dans la préparation de l'aldiméthylcarbinol, par M. DIEFF.

SÉANCE DU 3-15 MARS 1883.

M. PRZYBYTEK fait une communication sur la formation du sel de potassium de l'acide glycolique ($C^2H^3O^3KC^2H^4O^3$) et sur la réduction de l'acide glycolique en acide acétique par l'action de l'acide cyanhydrique.

M. ALEXÉEF fait connaître la suite de ses recherches sur les solutions.

M. ZABOUDSKY parle sur le dosage du carbone dans la fonte et dans l'acier.

M. WILLM fait une communication sur les propriétés magnétiques des minerais de platine.

M. PROHOROFF présente un nouvel appareil eudiométrique servant à la détermination de l'oxygène de l'air, lorsque ce gaz y est contenu dans la proportion de 19,5 à 21 0/0. Avec cet appareil, on peut obtenir des résultats précis, sans avoir recours à des instruments d'optique, les erreurs d'expériences ne dépassant pas + 0,02 0/0. Les conditions restant les mêmes au commencement et à la fin de l'expérience, on n'a pas besoin de faire des corrections relatives aux variations de la pression et

de la température. La détonation s'opère sous la pression de 2 atmosphères.

Pour débarrasser le tube en caoutchouc des bulles d'air, on fait préalablement le vide dans tout l'eudiomètre. La détermination des volumes de l'air, du mélange de l'air et de l'hydrogène, et du volume de l'azote et de l'hydrogène restés après la détonation, s'opère en faisant la lecture sur des tubes gradués en centimètres cubes. La quantité de l'air qu'on soumet à l'analyse dans cet appareil est d'environ 50 centimètres cubes.

La description détaillée paraîtra dans une brochure.

M. MENDELÉEFF expose ses recherches sur le pétrole de Bakou. Ce pétrole contient des hydrocarbures saturés C^8H^{18} et C^8H^{14} identiques avec les hydrocarbures du pétrole d'Amérique. La densité des hydrocarbures bouillant entre 36-65°, 80-90°, 100-112°, va en diminuant.

Ce fait est rare, et il n'en est pas de même pour les hydrocarbures contenus dans les pétroles de provenance différente.

L'auteur fait observer qu'il a obtenu ces résultats en employant une nouvelle méthode de distillation fractionnée, et qu'il exprime les résultats obtenus dans les fractionnements en se basant à la fois sur la détermination de la densité et de la température d'ébullition.

Le troisième fascicule du tome XV du *Journal de la Société chimique russe* renferme les mémoires suivants :

1) Recherches sur l'hydrocarbure $C^{10}H^{20}$ dérivé de l'*allyldiméthylcarbinol*, par MM. NIKOLSKY et SAYTZEFF (Voir la correspondance de février.)

2) Recherches sur l'hydrocarbure $C^{10}H^{18}$ obtenu en partant de l'*allyldipropylcarbinol*, par M. RÉFORMATSKY. (Correspondance de février.)

3) Analyse des argiles de Kieff, par M. BOGDANOFF. (Correspondance de janvier.)

4) Sur le diisooctyle, par M. ALEKINE. (Corresp. de février.)

5) Analyse des eaux provenant des volcans de boues, par M. POTILITZINE. (Correspondance de février.)

6) Note sur l'appareil servant à démontrer la combustion de l'ammoniaque dans l'oxygène, par M. TCHIRIKOFF.

SÉANCE DU 7-19 AVRIL 1883.

Les premières paroles de M. le président sont consacrées au

souvenir de deux des membres fondateurs de la Société chimique russe, MM. ILODNEFF et IVANOFF, récemment décédés.

M. le président annonce ensuite la mort de M. BOUABUCHKOFF, membre de la Société.

M. le secrétaire rappelle que le comité du septième Congrès des naturalistes et des médecins russes a envoyé une invitation à ce Congrès, qui aura lieu à Odessa du 18/80 août jusqu'au 28 août/9 septembre 1883.

La commission (composée de MM. ANDRÉEFF, LATCHINOFF et MENDELÉEFF), instituée pour étudier les lampes alimentées par les huiles lourdes de pétrole ($d=0,88$ à $0,875$) et présentées au concours du prix Ragosine, estime que les quatre modèles de lampes présentés répondent aux conditions du programme. Elle propose de décerner le prix à la lampe de M. KUMBERG, qui est la meilleure, et d'accorder des mentions honorables aux lampes de MM. INZESOREFF et ABRAHAM.

La Société adopte cette proposition et décide de publier dans le *Journal de la Société chimique russe* la description de ses lampes, ainsi que les résultats des études de M. ANDRÉEFF sur la combustion du pétrole dans ces lampes.

M. MENDELÉEFF rappelle que, d'après ses essais, le mélange purifié de toutes les fractions du pétrole (renfermant 75 0/0 du pétrole brut) brûle très bien et sans laisser de résidu dans les lampes plus haut mentionnées, et particulièrement dans la lampe de M. KUMBERG.

Le conseil de l'Université de Saint-Petersbourg annonce que le prix Iljenkoff, pour le meilleur ouvrage sur le pétrole de Bakou, est décerné à MM. MARKOWNIKOFF et OGLOBLIN.

M. LWOFF fait une communication, au nom de M. POPTOKINE, sur l'allyldiméthylcarbinol déjà étudié par M. DIEFF. (Voir la correspondance du 8/15 février.)

A ce propos, M. LWOFF expose ses idées sur la structure de l'alcool obtenu par M. DIEFF, et propose un schéma exprimant d'une manière générale la formation des hydrocarbures C^mH^{2m} .

M. MENDELÉEFF ayant annoncé que M. RASSINSKY a entrepris des recherches sur les fractions du pétrole distillant au-dessus de 185° , M. MARKOWNIKOFF fait observer que M^{re} LERMONTOFF et MM. JAKOWKINE, KONOWALOFF et STAROBOUDSKY étudient les hydrocarbures du pétrole bouillant entre 115 et 150° , ainsi que les fractions passant de 160 à 200° , qui contiennent les hydrocarbures $C^{10}H^{20}$, $C^{11}H^{22}$, $C^{12}H^{24}$.

M. BOGOMOLETZ présente, au nom de M. MARKOWNIKOFF, une note sur la formation des alcools tertiaires par le procédé de M. Boutleroff.

M. LUBAVINE présente une note de M. RADONLOWITCH, se rapportant à l'analyse qualitative. L'auteur munit le tube bouché d'une boule renfermant les réactifs qui absorbent les gaz se dégageant pendant l'analyse de la substance placée dans le tube bouché. Ces boules sont aussi commodes pour préparer de petites quantités de sulfhydrate d'ammoniaque, d'eau de chlore, etc.

M. MENCHOUTKINE présente les recherches de M. BAKITOFF sur la formation et les propriétés du protoxyde de sodium. Il rend compte ensuite des travaux de M. MARCHANSKY, relatifs à la décomposition de l'orthose sous l'influence des matières de l'humus.

M. MENCHOUTKINE présente deux notes de MM. TICHONOFF et LIOFF sur l'électrolyse.

Les auteurs ont traité : 1° de l'action réductrice de l'arc voltaïque; 2° de la transformation du borate de fer en borure de fer.

M. WLADOWSKY annonce qu'il a pu constater la présence de l'anthracène parmi les cristaux qui se précipitent des huiles lourdes contenues dans le goudron de pétrole.

D'après MM. GORBOFF et KESSLER, il se forme, dans l'action de l'isobutylate de sodium sur l'iodoforme, de l'iodure de méthylène et de l'acide diméthacrylique (fondant à 70°). Il y a, en outre, production d'acides gras saturés.

M. W. PAVLOFF fait une communication sur l'acide tétrique. Les analyses de cet acide et de son sel d'argent conduisent à la formule $C^5H^6O^3$. M. DEMARÇAY donne à l'acide tétrique la formule $3C^4H^4O^3.H^2O$ qui est égale à $C^5H^6O^3$. La justesse de la formule $C^5H^6O^3$ est cependant confirmée par la transformation de l'éther méthylacétylacétique bromé en acide tétrique, qui se fait suivant l'équation :



Cette réaction est quantitative. La formule $C^5H^6O^3$ est également confirmée par les analyses des sels de l'acide tétrique exécutées par M. DEMARÇAY.

La composition de la majeure partie de ces sels doit être exprimée par la formule $5C^4H^4O^3.2M^2O$, ce qui répond à la formule

$C^5H^5MO^3$. En changeant la formule du premier membre de la série des acides de M. Demarçay, on doit changer aussi les formules de ses homologues; et, en effet, l'analyse donne pour l'acide heptylique la formule $C^7H^{12}O^3$ au lieu de $C^{21}H^{32}O^8$ (formule de M. Demarçay). Pour ce qui est de la structure de ces acides, ce sont probablement des acides acétylés de la série acrylique, et l'acide tétrique doit être considéré comme l'acide acétyl-acrylique (1).

M. KONOWALOFF communique ses nouvelles recherches sur la formation du chlorure de pyrosulfuryle; ces recherches montrent que le chlorure en question bout à 153° , *lorsqu'il est pur*, et que sa densité de vapeur est normale. Chaque fois que le chlorure bout à une température plus basse, cela est dû à la présence d'une certaine quantité d'acide chlorosulfurique.

M. KONOWALOFF fait une communication sur la solubilité de l'alcool butylique secondaire dans l'eau. Le but de ce travail (encore inachevé) est de trouver le rapport qui existe entre les coefficients de saturation et la cohésion des deux liquides. Dans le cas choisi par l'auteur, pour des tensions égales, l'énergie de la cohésion doit être en raison inverse des poids moléculaires. Le même rapport existe pour les coefficients de saturation.

M. ALEXÉEFF fait une communication sur les chaleurs spécifiques des dissolutions et des mélanges des liquides. Les chaleurs spécifiques des dissolutions sont plus grandes que les chaleurs spécifiques calculées pour ces mélanges; les chaleurs spécifiques des mélanges sont égales aux chaleurs spécifiques calculées pour ces mélanges. L'auteur a étudié les solutions aqueuses de l'aniline, du phénol, des alcools amylique et butylique, ainsi que des mélanges de toluène avec le xylène, la nitrobenzine, l'aniline, des mélanges de la nitrobenzine avec l'aniline, etc.

(1) La formule proposée par M. PAVLOFF ne rend pas compte du dédoublement par la potasse de l'acide tétrique et de ses homologues, en acide formique et acides gras. Elle ne permet guère non plus d'expliquer la formation, en présence du perchlorure de phosphore, d'un chlorure indécomposable par l'eau. Plusieurs sels, les acides oxytétriques ne s'y rattachent qu'avec difficulté. Enfin l'impossibilité d'hydrogéner ces corps ne peut guère se concevoir dans une pareille hypothèse. Il semble donc prématuré de proposer une formule nouvelle sur la foi d'une seule réaction et avant d'avoir éclairci les points ci-dessus énoncés.

(Note communiquée à la rédaction par M. Demarçay).

Parmi les solutions, l'auteur fait mention du phénolate d'aniline ; cette dernière combinaison se forme dans l'action directe de l'aniline sur le phénol, action qui est accompagnée d'un fort dégagement de chaleur. Le phénolate d'aniline fond à 29° ; il est moins soluble dans l'eau que l'aniline. La chaleur spécifique du mélange de ce corps avec l'aniline est plus grande que la chaleur spécifique calculée ; c'est pourquoi ce mélange présente, d'après l'auteur, une vraie solution.

M. MENDELÉEFF présente une troisième note de M. POTILITZINE sur la composition des eaux accompagnant le pétrole et rejetées par les volcans de boues.

M. LWOFF annonce, au nom de M. FISTCHENKO, que les produits de l'action des acides HCl, HBr et HI sur l'oxyméthylène sont : l'acide formique, le chlorure, le bromure et l'iodure de méthyle. Le quatrième fascicule du tome 15° du *Journal de la Société chimique russe* renferme les mémoires suivants :

1° Recherches sur le pétrole du Caucase (premier mémoire), par MM. MARKOWNIKOFF et OGLOBLINE.

2° Sur les solutions, par M. ALEXÉEFF. En étudiant la solubilité de l'aniline dans l'eau à diverses températures, l'auteur a trouvé que la solubilité de l'aniline varie très peu avec l'élévation de la température jusqu'à 100°. Mais, depuis 150°, elle augmente très vite, et, à la température de 164°,5, l'aniline se mêle à l'eau en toutes proportions. C'est le cas le plus frappant pour les solutions des liquides dans les liquides. L'auteur a observé de semblables variations dans la solubilité pour les solutions aqueuses des alcools amylique et butylique. Pour déterminer la loi de la solubilité de deux liquides dont l'un se transforme aisément en un corps solide, l'auteur a étudié les solutions du phénol et de l'acide salicylique dans l'eau. La solution du phénol dans l'eau, à une température élevée, présente tout à fait le même phénomène que les solutions des liquides dans les liquides. Mais si l'on prend une solution non saturée de phénol dans l'eau, ne se troublant pas par le refroidissement, et qu'on y projette à — 1° un cristal de phénol, il se précipite de cette solution une masse de cristaux de phénol et de la glace. La solution devient de nouveau transparente, si l'on élève la température à + 9° ; mais elle diffère alors de la première solution, car elle laisse déposer par le refroidissement des cristaux de phénol, dont le nombre augmente à mesure que la température s'abaisse. L'acide salicylique est aussi :

à former avec l'eau des solutions se rapportant à deux catégories différentes. Entre $+63^{\circ}$ et 100° , on peut avoir des solutions de l'acide salicylique liquide et de l'acide salicylique solide, et l'auteur a remarqué que la solubilité de l'acide solide est moindre que celle de l'acide liquide pour les mêmes températures. Ainsi, une solution contenant 5,9 0/0 d'acide salicylique, étant chauffée à 98° , présente une solution homogène qui laisse déposer des cristaux entre 90° et 92° (ce qui est d'accord avec la solubilité de l'acide salicylique solide à cette température). Mais cette même solution étant préalablement chauffée jusqu'à 105° , reste transparente, lors du refroidissement, jusqu'à 91° . Elle se trouble seulement à 73° , et, en même temps, il se forme des gouttes d'une solution de l'eau dans l'acide salicylique liquide, dont la quantité augmente par le refroidissement. Il est donc évident qu'il peut exister des solutions isomériques. En prenant l'alcool au lieu de l'eau, on peut préparer des solutions isomériques pour un plus grand intervalle de température. L'auteur a remarqué un phénomène analogue pour les solutions aqueuses d'autres substances solides, telles que les acides benzoïque et nitro-benzoïque.

De ses expériences, l'auteur tire les conclusions suivantes :

1^o L'hypothèse de M. Person, d'après laquelle les corps solides se transforment en corps liquides avant de se dissoudre, n'est pas exacte.

2^o La solution du corps dépend de la force de cohésion de ses molécules; plus la cohésion est faible, plus la solubilité est grande.

Ainsi, à la même température, l'acide salicylique liquide est plus soluble dans l'eau que l'acide salicylique solide.

3^o Les solutions diffèrent essentiellement des combinaisons chimiques. Leur composition et leurs propriétés dépendent de la force de la cohésion, ce qui n'a pas lieu lors de la formation de composés chimiques véritables.

4^o Les mélanges liquides diffèrent des solutions et sont à ces dernières ce que les mélanges isomorphes sont aux alliages.

Les solutions sursaturées sont celles qui contiennent la substance dissoute à l'état liquide.

Le quatrième fascicule du *Journal chimique russe* renferme, en outre, le mémoire suivant :

Sur les volumes spécifiques des éléments dans les composés liquides et solides, par M. SCHALFÉEFF.

Voici les conclusions de l'auteur qui se rapportent aux volumes de H, O et C dans leurs composés :

1° Les volumes du carbone dépendent de la saturation, de la structure et du type des composés ;

2° Les composés de la série grasse présentent des produits du carbone possédant un volume impair ;

3° Les composés de la série aromatique présentent des produits du carbone possédant un volume pair ;

4° Le volume du carbone dans les composés d'un degré égal de saturation est plus grand dans les composés de la série grasse que dans ceux de la série aromatique ;

5° Les termes : liaison simple, double et triple ne répondent pas au rapport réel qui existe entre les atomes de carbone ;

6° Les volumes de l'hydrogène et de l'oxygène dépendent du type de la combinaison ;

7° Les volumes $C=3$, 6, 9 ou 18 (le volume moyen du carbone se trouve dans l'acétylène) ; $O=4$, 8, 16, et $H=7$, 14, sont exprimés par des nombres entiers.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

CHIMIE GÉNÉRALE.

Relations entre les chaleurs de combustion des composés organiques et leurs densités ; par M. MULLER-ERZSACH (1).

En comparant entre elles, d'une part les densités à 0°, d'autre part les chaleurs de combustion d'un certain nombre de composés organiques, l'auteur arrive à cette conclusion que les corps isomères ou polymères présentent des chaleurs de combustion d'autant plus considérables que leurs densités sont plus faibles.

AD. F.

CHIMIE MINÉRALE.

Formation d'arsénitres par la pression ; par H. W. SPRING (2).

En soumettant à une pression de 6,500 atmosphères des mé-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 758.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 324.

langes d'arsenic en poudre et de différents métaux, l'auteur a obtenu des arséniures de zinc, de plomb, d'étain, de cadmium, de cuivre, d'argent, sous forme de blocs homogènes et présentant un aspect cristallin.

AD. F.

Combustion du soufre avec une flamme blanche phosphorescente; par H. K. HEUMANN (1).

Lorsqu'on porte le soufre à une température de 180° environ, il brûle avec une flamme blanchâtre, visible seulement dans l'obscurité, en répandant une odeur analogue à celle de l'ozone. Cette combustion se fait très lentement et sans élévation appréciable de la température : elle donne comme produit unique du gaz sulfureux. La phosphorescence n'est pas une propriété particulière au soufre libre : elle est commune à un certain nombre de composés sulfurés tels que l'or mussif, les sulfures d'antimoine et d'arsenic, sulfo-urée, etc.

AD. F.

Sur le sesquicarbonate de potassium ; par M. C. RANMELSBURG (2).

Le bicarbonate de potassium se transforme en carbonate neutre par une exposition prolongée au-dessus de la potasse ou de l'acide sulfurique, ainsi que par l'ébullition de cette solution. Le sesquicarbonate existe néanmoins, mais les circonstances où il se produit sont mal déterminées. L'auteur fait connaître une observation de M. G.-H. Bauer faite dans l'établissement d'eaux minérales de MM. Struve et Soltmann. Par la concentration et la cristallisation d'une grande quantité de solution de bicarbonate, on a obtenu des cristaux non efflorescents et non déliquescents, renfermant $\left. \begin{matrix} 2\text{CO}^3\text{K}^2 \\ \text{CO}^3\text{H}^2 \end{matrix} \right\} + 3\text{H}^2\text{O}$.

Ces cristaux sont clinorhombiques et offrent les faces, m , o^1 , a^1h , h^1 , p . Rapport des axes = 2,6635 : 1 : 2,2952; inclinaison = 75° 5'. Angles $mm = 42^\circ 28'$; $p h^1 = 105^\circ 55'$, $p m = 157^\circ 20'$, etc.

L'auteur n'a pas réussi à obtenir le sesquicarbonate par le mélange du bicarbonate et du carbonate. La solution après avoir déposé les cristaux du premier retenait un mélange des deux.

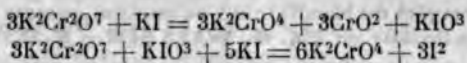
ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 133

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 273.

Action du dichromate de potassium sur l'iodure de potassium
par **M. M. RICHTER** (1).

D'après Mohr et Donath le dichromate de potassium en solution aqueuse ne séparerait pas d'iode de l'iodure de potassium, et le dernier savant a ajouté que la mise en liberté d'iode accusait la présence d'acide chromique libre dans le dichromate. Ces faits sont inexacts d'après l'auteur, car le dichromate pur agit à froid sur une solution concentrée d'iodure de potassium selon les équations :



La réaction n'est pas instantanée et si l'on veut atteindre la transformation complète du dichromate en chromate neutre, il faut prolonger l'expérience pendant très longtemps. Mais en agitant le liquide avec du sulfure de carbone, on peut au bout de peu de temps déceler de l'iode libre. L'empois d'amidon ne peut servir dans ce cas. L'emploi d'un mélange d'iodure et d'iodate accélère la réaction ; le dichromate agit, dans ce cas, comme un acide et l'on peut à l'aide de ce réactif reconnaître la présence de dichromate dans le chromate neutre.

L'auteur combat ensuite l'opinion de Mohr d'après laquelle le dichromate d'ammonium serait le sel neutre et le monochromate un sel basique ; l'expérience connue que le monochromate chauffé à l'ébullition avec une solution de sel ammoniac, en chasse une partie de l'ammoniaque, et sur laquelle Mohr a fondé son opinion, n'est pas concluante ; elle prouve simplement que le monochromate ammonique se dissocie par l'ébullition de sa solution comme c'est le cas pour un grand nombre de sels ammoniacaux. D'ailleurs, l'auteur a montré qu'avec la phtaléine du phénol le monochromate de potassium se comporte comme un sel neutre.

A. H.

Recherches sur l'oxyde argenteux ; par M. W. FILLITZ (2).

L'auteur conclut de ses expériences que les composés décrits sous le nom d'oxyde argenteux sont des mélanges. Ainsi le précipité que produit une solution potassique d'oxyde antimonieux

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 21, p. 368.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 21, p. 27 à 43.

dans le nitrate d'argent neutre est un mélange en proportions variables d'argent métallique, d'oxyde d'argent, et d'antimoine libre. Le nitrate d'argent ajouté à une solution de chlorure d'antimoine dans la soude en présence de tartrate détermine la formation d'un précipité noir plus complexe encore puisqu'il est formé d'argent de chlorure d'argent et de pyroantimoniate de sodium et d'antimoine.

Le précipité noir, enfin, que l'on obtient en ajoutant du nitrate d'argent à une solution alcaline d'oxyde ou de chlorure stanneux est un mélange d'argent et d'acide stannique hydraté. A. H.

Sur l'emploi du bisulfate de potassium comme agent de condensation ; par MM. O. WALLACH et M. WUSTEN (1).

On détermine généralement les réactions de condensation avec élimination d'eau par l'emploi de l'acide sulfurique et de chlorure de zinc. L'emploi du bisulfate de potassium fournit des résultats plus nets. Les auteurs citent comme exemple la production du *vert malachite* ou plutôt de son leucodérivé. On chauffe pendant cinq à six heures à 120-150°, 2 parties d'aldéhyde benzoïque, 5 parties de diméthylaniline et 6 parties de bisulfate. L'aldéhyde sulfobenzoïque fournit de même le dérivé sulfonique du *vert malachite*. Pour préparer le dérivé sulfonique de l'aldéhyde benzoïque, on introduit cette dernière dans deux fois son volume d'acide sulfurique fumant en évitant une élévation de température au delà de 50°, étendant l'eau, saturant par le carbonate de baryum ou de calcium et mettant ensuite l'acide sulfoné en liberté par SO^4H^2 .

La condensation des phénols avec les aldéhydes ou les acétones, etc., s'accomplit très bien, et sans produits secondaires, à l'aide du bisulfate.

Les auteurs emploient le même réactif pour la préparation des éthers, notamment ceux des phénols polyatomiques. Ainsi on obtient la *monométhylrésorcine* en chauffant, pendant dix heures, à 180°, 1 molécule de résorcine, 1 molécule d'alcool méthylique et 1 molécule SO^4KH . Lorsqu'on fait bouillir cette *méthylrésorcine* avec l'anhydride acétique, on obtient l'*acétate de méthylrésorcine* $\text{C}^6\text{H}_4(\text{OCH}^3)\text{O.C}^2\text{H}_3\text{O}$ liquide, insoluble dans l'eau, bouillant à 254-255° et se saponifiant très aisément à froid.

ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 10, p. 149.

Sur les combinaisons de l'acide cyanhydrique avec les acides chlorhydrique et bromhydrique : par MM. L. CLAISSON et F. MATTHEWS (1).

MM. Pinner et Klein (t. 32, p. 194) ont obtenu parmi les produits de l'action de HCl sur une solution alcoolique d'acide cyanhydrique l'*acide diéthylglyoxylique* $\text{CH}(\text{OC}^2\text{H}_5)_2.\text{CO}^2\text{H}$. Pensant que ce produit est précédé de la formation d'un nitrile résultant de l'addition de CAzH et d'éther formique, les auteurs ont cherché à obtenir ce produit d'addition, mais sans succès. Le mélange absorbe énergiquement le gaz HCl et fournit alors une combinaison cristallisée, qui renferme $2\text{CAzH}.3\text{HCl}$. Ce chlorhydrate, différant du monochlorhydrate de M. Gautier, se forme avec la plus grande facilité en présence de l'éther formique ou d'un autre éther, sans que ceux-ci interviennent directement. Pour le préparer, on fait passer du gaz chlorhydrique bien sec dans un mélange, refroidi à 12 ou 15°, d'acide cyanhydrique anhydre et d'éther acétique sec et exempt d'alcool. Après quelques heures de repos, on décante le liquide et on lave la masse cristalline avec de l'éther acétique, puis avec de l'éther ordinaire. Le composé $2\text{CAzH}.3\text{HCl}$ est une masse cristalline prismatique, soluble dans l'eau en se décomposant, très hygroscopique et altérable à l'air. Il fond à 180° en un liquide brun qui se décompose à une température plus élevée. Traité par l'eau, il donne du sel ammoniac et de l'acide formique. L'action de l'alcool est moins énergique et donne naissance au chlorhydrate de la base $\text{CH}^1\text{Az}^2.\text{HCl}$, déjà décrite par M. Gautier (t. 8, p. 292), la formamidine $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{AzH} \end{smallmatrix}$.

Sesquibromhydrate d'acide cyanhydrique $2\text{CAzH}.3\text{HBr}$. — Ce composé, déjà décrit par M. Gal, peut s'obtenir comme le sesquichlorhydrate. C'est une masse cristalline qui se comporte comme le chlorhydrate à l'égard de l'eau et de l'alcool.

Lorsqu'on laisse séjourner de l'acide cyanhydrique anhydre avec de l'acide chlorhydrique saturé à 0°, d'abord à 15° pendant quelques heures, puis à 0° pendant un jour et enfin pendant quelques jours à la température ordinaire dans le vide sec, on obtient en distillant le liquide, séparé du sel ammoniac, une huile incolore, passant entre 190 et 210°, possédant la composition et les caractères de la *formamide*.

ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*; t. 18, p. 300.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les produits de condensation de l'œnanthol ;
par M. W. H. PERKIN (1).

En traitant l'œnanthol par la potasse caustique ou le chlorure de zinc, on obtient des produits de condensation dont l'étude fait l'objet de ce travail. Ces corps agissent sur l'œnanthol sec avec la plus grande énergie ; pour obtenir des produits caractérisés, on opère de la manière suivante :

Action de l'hydrate de potassium. — On mélange lentement 200 grammes d'œnanthol avec une dissolution de 3 grammes KOH dans 200 cc d'alcool absolu ; la température ne doit pas dépasser 30° ; au bout de 24 heures, tout l'œnanthol a disparu. On distille l'alcool, on ajoute de l'eau au résidu de la distillation et on agite avec de l'éther pour dissoudre le corps huileux précipité. L'eau retient en dissolution les sels potassiques de l'acide heptylique, $C^7H^{14}O^2$, et d'un nouvel acide de la formule $C^{14}H^{26}O^2$, qu'on sépare, en évaporant à sec la solution aqueuse, en dissolvant le résidu dans l'alcool, etc., et en soumettant finalement les acides libres à la distillation fractionnée. Au-dessous de 230°, l'acide heptylique distille ; on fait ensuite le vide dans l'appareil, et, sous une pression de 200 millimètres environ, le nouvel acide distille vers 260°.

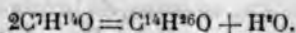
Le corps huileux précipité en reprenant par l'eau le résidu de l'évaporation du produit primitif, est un mélange de deux aldéhydes. Après évaporation dans le vide, on soumet également à la distillation fractionnée, dans un courant de gaz CO^2 .

La partie qui distille entre 260° et 300° soumise à de nouvelles distillations fournit finalement une aldéhyde, $C^{14}H^{26}O$, bouillant à 277-279° ; c'est une huile incolore, qui ne se solidifie pas à — 20° et s'oxyde rapidement à l'air. Sa densité est 0,8494 à 15° ; elle se mêle en toute proportions à l'éther, l'alcool, etc., et réduit facilement la liqueur ammoniacale d'argent. On peut en préparer la combinaison bisulfite, $C^{14}H^{26}O$, $NaHSO^3$.

Cette aldéhyde se forme, sans aucun doute, par condensation de deux molécules d'œnanthol ; sa formation est analogue à celle

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2802.

de l'aldéhyde crotonique au moyen de l'aldéhyde acétique et a lieu selon l'équation :



On en obtient de 70-83 0/0 du poids de l'œnanthol employé.

En fractionnant dans le vide la portion du mélange qui distille au-dessus de 300°, on peut isoler une portion bouillant de 330° à 340°, dont les analyses correspondent à la formule $C^{28}H^{50}O$; c'est une huile jaunâtre, douée d'une odeur désagréable, qui réduit la solution ammoniacale de nitrate d'argent; elle se forme probablement par condensation de 4 molécules d'œnanthol.

Action de $ZnCl^2$ sur l'œnanthol. — Le chlorure de zinc agit très énergiquement sur l'œnanthol sec. En traitant l'œnanthol saturé d'eau par une petite quantité de chlorure de zinc et en chauffant le mélange au bain-marie, il se produit une condensation analogue à la précédente. On lave soigneusement le corps huileux obtenu et on distille dans le vide. A l'aide de plusieurs distillations, on peut séparer l'aldéhyde $C^{14}H^{26}O$.

L'auteur a également étudié l'action de l'anhydride acétique et de l'hydrogène naissant sur cette aldéhyde.

En la chauffant pendant 3 jours, en tubes scellés, à 180°, avec l'anhydride acétique, il se produit une nouvelle condensation et on obtient l'aldéhyde $C^{28}H^{50}O$, déjà obtenue avec la première par l'action de KOH sur l'œnanthol.

La constitution de l'aldéhyde $C^{28}H^{50}O$, n'a pu être déterminée; en la fondant avec l'hydrate de potassium, il se forme une petite quantité d'acides heptylique et hexylique; on n'a réussi à isoler aucun autre produit de la réaction.

En réduisant l'aldéhyde $C^{14}H^{26}O$, on a préparé l'alcool correspondant, $C^{14}H^{28}O$; on a essayé la réduction par l'amalgame de sodium et le sodium, en solution acide et alcaline. Le dernier mode d'opérer semble avoir donné les meilleurs résultats.

On dissout 100 grammes d'aldéhyde dans 400 grammes d'éther, et on verse cette solution sur de l'eau contenue dans une bouteille munie d'un réfrigérant; on introduit ensuite peu à peu le double de la quantité théorique de sodium. Au bout de 7 jours, on décante la solution éthérée, on la lave avec l'acide chlorhydrique et on évapore l'éther; on obtient une huile dont la plus grande partie distille de 260 à 310°; en chauffant cette portion avec l'anhydride acétique dans les conditions indiquées ci-dessus,

on transforme l'aldéhyde non entrée en réaction en produits de condensation peu volatils, tandis que l'alcool qui a pris naissance se transforme en *acétate*; ce corps, de la formule $C^{14}H^{27}O \cdot C^2H^3O$, distille de 285° à 290° ; sa densité à $15^{\circ} = 0,868$.

En le saponifiant avec la potasse alcoolique, on obtient l'alcool, $C^{14}H^{28}O$; c'est une huile incolore, insoluble dans l'eau, douée d'une faible odeur, et distillant, lorsqu'elle est pure, à 280° - 283° . La densité à $15^{\circ} = 0,852$.

La portion bouillant au-dessus de 310° , qu'on a séparé de l'alcool brut, n'est autre que l'aldéhyde $C^{28}H^{50}O$, dont la formation est due probablement à l'action de l'hydrate de sodium sur l'aldéhyde $C^{14}H^{26}O$.

L'alcool $C^{14}H^{28}O$, est susceptible de fixer deux atomes d'hydrogène et de fournir ainsi un alcool dérivé des hydrocarbures saturés. On le réduit de la même manière que l'aldéhyde dont il dérive et on obtient un corps $C^{14}H^{30}O$, bouillant à 270 - 275° , dont l'étude est encore incomplète.

L'acétate, $C^{14}H^{29}O \cdot C^2H^3O$, distille à 275° - 280° . H. G.

Nomenclature des dérivés azoïques complexes;

par M. O. WALLACH (1). .

L'auteur fait ressortir dans ce mémoire l'utilité des principes de nomenclature qu'il a développés (t. 37 p. 411) et dont on trouvera l'application dans un autre travail. (Voir p. 215 et suiv.) H. G.

Note sur une monobromhydrine de la glycérine;

par M. V. VELEY (2).

On fait passer de l'acide bromhydrique sec dans de la glycérine desséchée sur l'acide sulfurique, jusqu'à ce que le liquide soit saturé. On lave le produit brut avec une solution concentrée de potasse et on distille finalement à basse pression. Après plusieurs rectifications, on obtient une monobromhydrine pure. C'est un liquide huileux, neutre, bouillant à 160° , sous une pression de 60^{mm} , ayant une faible odeur aromatique, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'éther. Avant sa purification complète, cette bromhydrine possède une fluorescence verte remarquable. Ce phénomène se reproduit dans le produit pur au bout de quelques mois. L'oxydation au moyen de l'acide chromique

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2812.

(2) *Chemical News*, t. 47, p. 39.

donne de l'acide monobromacétique. Dans les produits de la réduction au moyen de l'amalgame de sodium, l'auteur n'a pu isoler que de l'acroléine.

X. R.

Sur les combinaisons des hydrazines avec les acétones;

par M. H. REISENEGGER (1).

Acétone-phénylhydrazine. — L'acétone et la phénylhydrazine s'unissent à froid pour fournir une combinaison ayant pour formule



Ce corps est un liquide bouillant à 165° sous une pression de 91^{mm}; il est soluble dans l'éther et dans les acides dilués. Les acides chauds le dédoublent en ses composants; l'acide nitreux le décompose en diazobenzolimide et acétone. La réaction qui lui a donné naissance est la suivante :



Méthylbenzoylphénylhydrazine. — On chauffe au bain-marie un mélange de méthylbenzoyle et de phénylhydrazine : le tout se prend en une masse cristalline formée d'aiguilles blanches fusibles à 105°, ayant pour composition $C^6H^5.Az^2H.C < \begin{smallmatrix} C^6H^5 \\ CH^3 \end{smallmatrix}$. Ce corps est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool à froid.

Méthyl-benzoyle-diméthylhydrazine. — On chauffe à 100° pendant quelques heures, en tube scellé, un mélange de méthylbenzoyle et de diméthylhydrazine, il se sépare de l'eau et il se forme un liquide bouillant à 165° sous une pression de 190^{mm}, ayant pour formule $(CH^3)^2Az^2C < \begin{smallmatrix} C^6H^5 \\ CH^3 \end{smallmatrix}$: les acides le dédoublent à chaud en ses générateurs.

Cenanthol et phénylhydrazine. Ces deux corps se combinent à la température du bain-marie en donnant un liquide huileux, soluble dans l'éther, bouillant à 240° sous une pression de 77^{mm} et ayant pour formule $C^6H^5.AzH.C^7H^{14}$.

Phénylhydrazine et chloral. Ces deux corps réagissent très violemment l'un sur l'autre à la température ordinaire : on doit modérer la réaction en diluant la phénylhydrazine dans 10 vol. d'éther. On peut alors, par l'addition de la ligroïne, précipiter des aiguilles blanches, tellement instables qu'on n'a pu les dessécher et établir leur composition.

AD. F.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 18, p. 661.

Étude sur les réactions de l'hydroxylamine; par M. E. NAGELI (1).

L'auteur a étendu à un certain nombre de corps la réaction que donne l'hydroxylamine avec les aldéhydes et les acétones (substitution du groupe AzOH à un atome d'oxygène). Le mode opératoire est toujours le même : une solution alcoolique du corps mis en expérience est additionnée de chlorhydrate, d'hydroxylamine, puis de soude; le tout est abandonné à la température ordinaire pendant 8 jours; au bout de ce temps, on chasse l'alcool, on ajoute de l'eau et on épuise par l'éther, qui abandonne par évaporation le dérivé cherché.

Mésityloxime $(\text{CH}^3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{AzOH})-\text{CH}^3$. — C'est le produit de l'action de l'hydroxylamine sur l'oxyde de mésityle : il se présente sous la forme d'un liquide huileux, bouillant avec une forte décomposition à 180-190°, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et les alcalis, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, la benzine et la ligroïne. Les acides dilués le décomposent à chaud avec mise en liberté d'hydroxylamine.

Phoronoxime $[(\text{CH}^3)_2\text{C}=\text{CH}]_2\text{CAzOH}$. — Obtenu au moyen de l'hydroxylamine et de la phorone, ce corps se présente en lamelles blanches fusibles à 48°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, la ligroïne, le sulfure de carbone, les acides et les alcalis : il bout à 218° (corr.).

Allylacétoxime $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{AzOH}$. On le prépare au moyen de l'allyl-acétone : c'est un liquide mobile, bouillant à 187°,5 ; il fournit avec le brome un produit d'addition $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{AzOBr}^2$, liquide huileux non distillable. Il se dissout aisément dans l'alcool, l'éther, la benzine, la ligroïne, le sulfure de carbone.

Subéroxime $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{AzOH}$. — Ce corps se prépare au moyen de la subérone : c'est un liquide d'odeur agréable, qui présente les propriétés générales des acétoximes.

Camphoroxime $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{AzOH}$. — On l'obtient en partant du camphre. Il se présente en cristaux transparents, de plusieurs centimètres de longueur, fusibles à 115°, solubles dans l'alcool, l'éther, les acides et les alcalis. Il bout avec faible décomposition à 249-254°. L'acide chlorhydrique à 120° ne l'altère pas.

Tous les corps précédemment examinés sont des acétones. L'auteur a constaté que les alcools ne se combinent pas avec l'hy-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 494.

droxylamine : il a obtenu notamment des résultats négatifs avec le *bornéol*, le *menthol*, l'*alcool benzylique*, l'*éther benzylique*.

Le chloral au contraire, donne avec l'hydroxylamine une réaction un peu plus compliquée : il réagit à la fois par son système aldéhydique et par deux atomes de chlore, et se transforme en *monochloroglyoxime* $\text{CCl}(\text{AzOH})-\text{CH}(\text{AzOH})$. Ce corps se présente en grandes aiguilles prismatiques, fusibles à 151° , très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

AD. F.

Action du chlore sur les composés sulfoniques et sur les oxysulfures organiques; par MM. W. SPRING et C. WINSSINGER (1).

L'acide orthopropylsulfonique $\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{SO}^3\text{H}$ n'est pas altéré par le chlore. Lorsqu'on chauffe en tubes scellés à $150-260^\circ$ 3 molécules de cet acide avec 2 molécules de trichlorure d'iode on obtient : une combinaison cristallisée ayant pour formule $\text{C}^3\text{H}^6\text{ClSO}^3\text{H} + 3\text{C}^3\text{H}^7\text{SO}^3\text{H}$, du trichloropropane $\text{C}^3\text{H}^5\text{Cl}^3$ et de la chlorhydrine sulfurique SO^3HCl . Lorsqu'on augmente la proportion de trichlorure d'iode (6 molécules pour 1 molécule d'acide propylsulfonique) les produits de la réaction sont : de l'éthane perchloré, du perchlorure de carbone, de la chlorhydrine sulfurique, de l'acide chlorhydrique et de l'iode.

Lorsqu'on traite une solution aqueuse d'oxysulfure de propyle $(\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CH}^2)^2\text{SO}$ par un courant de chlore, on obtient : de la dipropylsulfone $(\text{C}^3\text{H}^7)^2\text{SO}^2$ fusible à $29-30^\circ$; un liquide bouillant dans le vide à 40° qui serait une combinaison moléculaire ayant pour formule $5\text{C}^3\text{H}^5\text{Cl}^3 + 3\text{C}^3\text{H}^4\text{Cl}^4$; un liquide bouillant dans le vide à $77-78^\circ$ que les auteurs envisagent comme formé de $33(\text{C}^3\text{H}^7\text{SO}^3\text{H}) + 2(\text{C}^3\text{H}^6\text{ClSO}^3\text{H})$.

AD. F.

Sur l'alcool hexylique primaire normal et ses dérivés;
par M. J. FRENTZEL (2).

L'œnanthol a été transformé en acide œnanthylrique, et celui-ci en hexylamine : pour cela on chauffe l'œnanthylate d'ammonium à $230-250^\circ$ pendant 5-6 heures, ce qui donne le nitrile correspondant, puis on traite ce dernier par le brome en présence de potasse, ce qui fournit l'amine.

L'hexylamine est successivement transformée en chlorhydrate puis en nitrile, et la décomposition de ce dernier corps par la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 46, p. 326.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 46, p. 743.

distillation fournit enfin l'alcool hexylique sous la forme d'un liquide bouillant à 157°,3 (corr.), le corps a une densité de 0,813 à 17°. Dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther il se prend en une masse amorphe.

Le *formiate d'hexyle* $\text{HCO.OC}^6\text{H}^{13}$ s'obtient en chauffant à 100° un mélange d'alcool hexylique et d'acide formique : c'est un liquide incolore, bouillant à 146°. Densité 0,8495 à 17°.

L'*hexylate de sodium* est une masse blanche déliquescente, obtenue par l'action du sodium métallique sur l'alcool.

Le *benzoate d'hexyle* $\text{C}^6\text{H}^5\text{CO.OC}^6\text{H}^{13}$ résulte de l'action du chlorure de benzoyle sur l'hexylate de sodium ; c'est un liquide bouillant à 272° sous la pression de 770 mm. Densité 0,99846 à 17°.

Le *chlorure d'hexyle* obtenu soit au moyen du perchlorure de phosphore, soit par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool en présence du chlorure de zinc, bout à 130°.

L'*hexylsulfocarbamate d'hexylamine*



s'obtient par l'action du sulfure de carbone sur l'hexylamine ; ce corps est cristallisé, chauffé jusqu'à ce qu'il ne perde plus d'acide sulfhydrique, il se transforme en dihexylsulfo-urée $\text{CS}(\text{AzHC}^6\text{H}^{13})^2$ fusible à 40°.

L'*hexylsénévol* $\text{CS}=\text{AzC}^6\text{H}^{13}$ s'obtient en traitant par le sulfate de cuivre l'hexylsulfocarbamate d'hexylamine et en décomposant par la vapeur d'eau le sel cuivrique ainsi obtenu : l'équation est la suivante :



C'est un liquide bouillant à 212° sous la pression de 758 mm. Traité par l'ammoniaque alcoolique, il fournit la *monohexylsulfo-urée* $\text{AzH}^2.\text{CS.AzHC}^6\text{H}^{13}$, fusible à 83°.

Sur quelques isothiamides et les amidines qui en dérivent ;
par MM. O. WALLACH et WUSTEN (1).

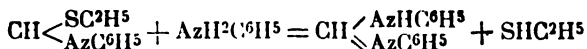
Les isothiamides $\text{R.C} < \begin{smallmatrix} \text{SR} \\ \text{AzR} \end{smallmatrix}$ peuvent conduire à des acides sulfurés R.COSR (t. 33, p. 449, et 33, p. 133). Les auteurs ont cherché à obtenir, par cette voie, l'acide thioformique. Pour préparer la *formanilide* devant servir de point de départ, on dissout dans l'acide formique assez concentré la quantité d'ani-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 144.

line nécessaire pour former le formiate d'aniline, puis on distille l'eau au bain-marie, sous une diminution de pression, puis on élève la température vers 250°; après le refroidissement, la formanilide est cristallisée.

Cette formanilide a été convertie par le procédé de M. Hofmann en thioformanilide, qu'on a ensuite chauffée avec 1 molécule d'éthylate de sodium et 1 molécule de bromure d'éthyle. On a obtenu ainsi l'éthylisothioformanilide $\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{SC}^2\text{H}^5 \\ \text{AzC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$, huile dense, bouillant à 230-240°, dont l'odeur n'est pas désagréable. Cet éther n'a fourni par l'action de HCl étendu, qu'une petite quantité d'une huile légère, sans doute l'éther thioformique.

En répétant la préparation de l'éthylisothioformanilide, les auteurs ont remarqué que, suivant les circonstances, la réaction se passe dans un sens tout différent et l'on obtient une base fusible à 138-139°, et cristallisable en aiguilles dans l'alcool. Cette base, qui distille en se décomposant, est la diphénylformamidine $\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{AzHC}^6\text{H}^5 \\ \text{AzC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$. Lorsqu'on obtient ce composé, on remarque en même temps la production de mercaptan. Cette base, qui se produit aussi lorsqu'on conserve l'éthylisothioformanilide sans la préserver de l'humidité, résulte sans doute de l'action de l'eau, qui transforme cette dernière en thioformiate d'éthyle et aniline. L'aniline ainsi produite réagit sur une autre molécule d'éthylisothioformanilide, pour produire la diphénylformamidine :



Éthylisothiaccétorthotoluide $\text{CH}^3\text{C} \begin{smallmatrix} \text{SC}^2\text{H}^5 \\ \text{AzC}^6\text{H}^4\text{CH}^3 \end{smallmatrix}$. — A été obtenu par la thiaccétoluide. Liquide jaunâtre, insoluble dans l'eau, à odeur aromatique, bouillant à 264-262°.

L'éthylisothioparatoluide bout à 271-273°.

Les toluidines *ortho* et *para* agissent à froid sur ces composés en donnant les amidines correspondantes $\text{H}^3\text{C} \begin{smallmatrix} \text{AzH.C}^7\text{H}^7 \\ \text{AzC}^7\text{H}^7 \end{smallmatrix}$:

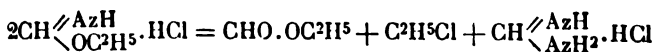
Diparadicsylacétamidine. — Fond à 120°. Le dérivé *ortho-para* fond à 140°. Le dérivé *para-ortho* fond à 142-143°. Le dérivé deux fois *ortho* enfin, fond à 136°.

Transformation des nitriles en imides. Action de l'acide chlorhydrique et de l'alcool sur l'acide cyanhydrique et sur le cyanure d'éthylène; par M. A. PINNER (1).

MM. Pinner et Klein ont montré (t. 33, p. 194) que le gaz HCl agit sur un mélange d'un alcool et d'un nitrile en produisant

un éther chloramidé $R.C \begin{smallmatrix} \diagup AzH^3 \\ \diagdown OR' \\ \diagdown Cl \end{smallmatrix}$. HCl qui se transforme rapide-

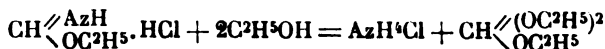
ment, avec perte de HCl en éther imidé $RC \begin{smallmatrix} \diagup AzH \\ \diagdown OR' \end{smallmatrix}$. HCl. Néanmoins le formonitrile ou acide cyanhydrique et l'alcool ordinaire se comportent différemment puisqu'ils fournissent l'éther et l'amide de l'acide diéthylglyoxylique. Cela tient à ce que l'*éthylformimide* $CH \begin{smallmatrix} \diagup AzH \\ \diagdown OC^2H^5 \end{smallmatrix}$ qui devrait se former est rapidement détruite par l'alcool. Si on veut l'obtenir, il faut employer la quantité strictement nécessaire d'alcool absolu (1 molécule), qu'on mélange avec de l'éther *pur* et de l'acide cyanhydrique anhydre (1 molécule). Ce mélange, refroidi vers 15°, absorbe 2 molécules HCl gazeux. Il faut agiter d'une manière continue, sans quoi après la saturation, il se produit, même au sein du mélange réfrigérant, une détonation qui projette le liquide hors du vase. Il faut continuer à agiter pendant une demi-heure. Le liquide se remplit alors de cristaux prismatiques brillants, qui constituent le *chlorhydrate d'éthylformimide*, sel très altérable, qui se décompose spontanément avec production du sel ammoniac. Conservé dans le vide sec, il commence par devenir humide, pour redevenir sec après quelques jours; le résidu est alors formé de sel ammoniac et sans doute de formamidine. Traité par la potasse, ce chlorhydrate fournit une huile à odeur caractéristique, bouillant à 80°; mais la majeure partie est décomposée avec dégagement de AzH^3 . Chauffé seul, le même sel se décompose en produisant du chlorure et du formiate d'éthyle et du chlorhydrate de formamidine :



Le chlorhydrate d'éthylformimide se dissout dans l'alcool, mais il se sépare presque aussitôt du sel ammoniac. La réaction est

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 352 à 363.

terminée après quelques heures et si l'on distille la solution, on obtient après le départ de l'alcool en excès, l'éther orthoformique distillant à 144° :



Le rendement est théorique. Cette réaction permettra non seulement d'obtenir les autres éthers orthoformiques, mais aussi les éthers correspondants d'autres acides.

Avec l'alcool méthylique, on obtient l'orthoformiate diméthyléthylque $\text{CH} \begin{smallmatrix} (\text{OCH}^3)^2 \\ \diagdown \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$, qui distille à 115–120°. Avec l'alcool amylique, la réaction est terminée après vingt-quatre heures.

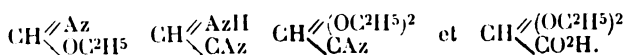
L'éther diamyléthylque $\text{CH} \begin{smallmatrix} (\text{OC}^2\text{H}^{11})^2 \\ \diagdown \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ distille à 255°. Les phénols paraissent agir d'une manière analogue. Les aldéhydes et les anhydrides d'éther réagissent aussi sur l'éthylformimide.

Le chlorhydrate de cette imide est transformé par l'ammoniaque en formamidine (base de M. Gautier) ou plutôt son chlorhydrate, cette base déplaçant l'ammoniaque du sel ammoniac produit en même temps.

La méthylamine donne naissance à la diméthylformamidine $\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{AzCH}^3 \\ \diagdown \\ \text{AzHCH}^3 \end{smallmatrix}$ dont le chlorhydrate cristallise en lames déliquescentes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther. Son chloroplatinate cristallise en lames pointues rouges.

La diphenylformamidine $\text{CH}(\text{AzC}^6\text{H}^5)(\text{AzHC}^6\text{H}^5)$, obtenue par l'action de l'aniline en solution étherée, fond à 140°; c'est la méthexyle-diphényldiamine de M. Hofmann.

La production d'acide diéthylglyoxylique dans l'action de HCl sur un mélange d'acide cyanhydrique et d'alcool en excès est peut-être due à l'action d'une molécule CAzH sur l'éther imidoformique dans lequel CAz remplace OC^2H^5 ; l'alcool agit sur le nitrile imidé ainsi produit par substitution de $2\text{OC}^2\text{H}^5$ à AzH; enfin le cyanogène est transformé en CO^2H ; on aurait ainsi successivement :



ÉTHYLSUCCINIMIDE OU IMIDOSUCCINATE D'ÉTHYLE. — Lorsqu'on fait

passer un courant de gaz chlorhydrique dans du cyanure d'éthylène (1) mélangé de 2 molécules d'alcool (le cyanure se dissout fort peu mais se liquéfie). On observe, lorsque le mélange a absorbé 4 molécules HCl, qu'il se sépare du chlorhydrate d'éthylsuccinimide; l'élévation de température, même au sein du mélange réfrigérant, est telle qu'une partie de la masse charbonne. La réaction est plus régulière lorsqu'on ajoute à l'alcool trois fois son volume d'éther absolu. Il se sépare alors une huile qui se concrète après peu de temps en une masse d'aiguilles soyeuses. Ces cristaux

constituent le *chlorhydrate d'éthylsuccinimide*

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-C} \begin{array}{l} \nearrow \text{AzH} \\ \searrow \text{OC}^*\text{H}^3 \end{array} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-C} \begin{array}{l} \nearrow \text{AzH} \\ \searrow \text{OC}^*\text{H}^3 \end{array} \end{array}$$

Ce sel est à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther; l'eau le transforme immédiatement en éther succinique et sel ammoniac. La potasse concentrée produit l'éther imidé libre, mais celui-ci est très instable et n'a pu être isolé.

L'ammoniaque aqueuse dissout le chlorhydrate et l'on obtient après quelques jours des cristaux de *succinamide* $\text{C}^*\text{H}^4(\text{CO}.\text{AzH}^2)^2$. L'ammoniaque alcoolique ne le dissout pas, mais le transforme après quelques jours en *chlorhydrate de succinamidine*

$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-C} \begin{array}{l} \nearrow \text{AzH} \\ \searrow \text{AzH}^2 \end{array} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-C} \begin{array}{l} \nearrow \text{AzH} \\ \searrow \text{AzH}^2 \end{array} \end{array} \cdot 2\text{HCl}$. Ce corps se présente en aiguilles microscopiques. Il est facilement soluble dans l'eau, mais celle-ci le transforme, par perte de AzH^2Cl , en *chlorhydrate de succinimidine*

midine $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-C} \begin{array}{l} \nearrow \text{AzH} \\ \searrow \text{AzH} \end{array} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-C} \begin{array}{l} \nearrow \text{AzH} \\ \searrow \text{AzH} \end{array} \end{array} \cdot \text{HCl}$ (2), qui cristallise en longues lamelles

incolores et brillantes, peu solubles dans l'alcool.

ED. W.

(1) Dans la préparation du cyanure d'éthylène par l'action du cyanure de potassium sur le bromure d'éthylène mélangé d'alcool à 80 centièmes, on obtient en outre un corps qui se précipite par la concentration de la solution alcoolique et qui cristallise dans l'eau bouillante en grands prismes brillants, jaunes, qui

constituent sans doute la *cyanopropionamide*

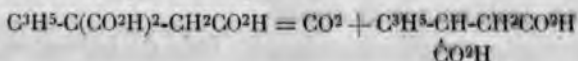
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CAz} \\ | \\ \text{CH}^2.\text{COOH} \end{array}$$

(2) Dans toutes ces formules des imides succiniques, l'auteur a omis par oubli les deux atomes de carbone provenant des groupes CAz de cyanure d'éthylène.

**Sur l'acide allyle-succinique et sur un acide
carbocaprolactonique; par M. Edv. HJELT (1).**

L'acide allylsuccinique a été obtenu en partant du malonate d'éthyle. On a d'abord préparé l'éther éthényle-tricarbonique (t. 26, p. 366) dans lequel on a ensuite introduit le groupe allylique.

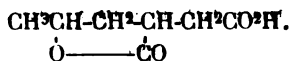
L'éther allyléthényle-tricarbonique distille à 282-283°. L'acide libre, purifié par sa transformation en sel de baryum insoluble, est soluble dans les dissolvants habituels; il fond à 151° en se décomposant. La solution de ses sels alcalins est entièrement précipitée par les sels de baryum, de calcium et d'argent. L'acide bromhydrique le convertit en un acide cristallisé, fusible à 159° dont l'étude n'a pas été entreprise. Chauffé au delà de son point de fusion, l'acide allyléthényltricarbonique perd CO² et se transforme en acide allylsuccinique :



L'acide allylsuccinique cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 93-94°. C'est un isomère de l'acide tétraconique. Chauffé vers 146°, il perd de l'eau et fournit à la distillation, vers 250°, un anhydride oléagineux, insoluble dans l'eau, qui régénère peu à peu l'acide.

L'allylsuccinate de calcium est très soluble et cristallisable; le sel de baryum est soluble et amorphe. Le sel d'argent est peu soluble et amorphe.

L'acide allylsuccinique se dissout dans l'acide bromhydrique concentré. En étendant d'eau, faisant bouillir et agitant avec l'éther, on obtient un composé que l'éther abandonne sous forme d'une huile cristallisable dans le vide. C'est l'anhydride lactonique cherché, l'acide carbocaprolactonique, C⁷H¹⁰O⁴, soit



isomère de l'acide térébique. Son dérivé bromhydrique est instable et se décompose déjà par dessiccation sur la chaux. Son dibromure également est instable et perd facilement HBr; on l'obtient par bromuration de la solution chloroformique; c'est une huile qui a

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 16, p. 333.

donné à l'analyse des nombres intermédiaires entre $C^7H^{10}Br^2O^4$ et $C^7H^9BrO^4$.

Le sel de baryum de l'acide lactonique monobasique s'obtient par l'action du carbonate de baryum. Il est soluble dans l'alcool. L'eau de baryte bouillante transforme l'acide lactonique en oxyacide, dont le sel de baryum est amorphe et insoluble dans l'alcool.

L'acide carbocaprolactonique distille vers 266° presque sans décomposition.

ED. W.

Sur la glutamine; par MM. E. SCHULZE et E. BOSSWARD (1).

MM. Schulze et Urich (t. 26, p. 270) ont présumé la présence d'un homologue de l'asparagine, la *glutamine* $C^5H^{10}Az^2O^3$ dans le suc de betteraves et dans les graines germées des cucurbitacées. Les auteurs ont confirmé cette prévision et ils ont trouvé dans le nitrate mercurique, qui précipite l'asparagine, un réactif précipitant également la glutamine.

On précipite complètement le suc frais de betteraves par le sous-acétate de plomb puis, après filtration, par l'azotate mercurique. Après avoir décomposé le précipité mercurique bien lavé et délayé dans l'eau par H^2S , on neutralise la liqueur filtrée par l'ammoniaque et on l'évapore au bain-marie. La glutamine cristallise alors en fines aiguilles nettes, anhydres, solubles dans 25 parties d'eau froide, insolubles dans l'alcool fort. La combinaison mercurique est un précipité floconneux blanc, soluble dans l'acide azotique. La solution aqueuse de glutamine dissout à chaud l'hydrate de cuivre et laisse déposer par le refroidissement une combinaison cuprique renfermant 1 atome de cuivre pour 2 molécules d'amide. Traitée à chaud par les alcalis ou la baryte, la glutamine est convertie en *acide glutamique* $C^5H^9AzO^4$ avec perte de AzH^3 . Cet acide déjà décrit en partie (*loc. cit.*) est caractérisé par son *sel de cuivre* $C^5H^7AzO^4Cu + 2H^2O$ qui se dépose par la concentration sous forme d'une poudre cristalline bleue, dense. L'acide fond en se décomposant à $202-205^\circ$; le point de fusion précédemment indiqué, $188-190^\circ$, est trop faible, sans doute, par suite de la présence d'impuretés.

Le dédoublement de la glutamine est analogue à celui de l'asparagine. Il se produit sous l'influence des acides, aussi bien que des alcalis, et ces derniers l'effectuent déjà à froid. On est donc

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 312.

fondé à assigner à la glutamine la formule $C^3H^5(AzH^2) \begin{cases} COAzH^2 \\ COOH \end{cases}$ qui est celle de l'acide amidopyroglutamique.

Le suc de betteraves fournit de 0^{sr},6 à 0^{sr},9 de glutamine par litre, mais il en renferme sans doute davantage. Les auteurs en ont aussi retiré de l'extrait aqueux des germes des cucurbitacées; seulement pour l'obtenir pur, il faut recourir à une précipitation fractionnée par le nitrate mercurique et n'employer que la dernière fraction.

ED. W

Sur le glyocolle; par M. T. CURTIUS (1).

Lorsqu'on soumet à l'action du gaz chlorhydrique soit une solution alcoolique d'acétylglyocolle éthylique



soit plus simplement une solution de glyocolle dans l'alcool absolu, on obtient du chlorhydrate de *glyocolle éthylique* $CH^2(AzH^2)CO^2C^2H^5.HCl$. Ce corps fond à 144° et est sublimable sans décomposition; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Traité par l'oxyde d'argent, il donne le *glyocolle éthylique*, liquide, incolore, soluble dans l'éther et dans le chloroforme: cet éther est instable; il s'altère spontanément, et se détruit par l'action des acides minéraux avec dégagement d'acide carbonique.

On obtient l'*anhydride glyocollimidique* $(CH^2.AzHCO)^2$ en dissolvant dans l'eau froide le glyocolle éthylique; il se dépose au bout de quelques instants en grandes tables très solubles dans l'alcool et dans l'eau chaude, qui fondent vers 280° en se décomposant. Ce corps possède des propriétés basiques faibles: il fournit un chloroplatinate cristallisé.

En chauffant à 180° un mélange de glyocolle et d'hippurate d'éthyle on obtient l'acide $C^{10}H^{12}Az^3O^4$ (décrit t. 39, p. 171) et un acide de formule $C^{13}H^{15}Az^3O^5 + H^2O$. Ce dernier forme un sel d'argent $C^{13}H^{14}Az^3O^5Ag$ et présente des propriétés analogues à celles de l'acide hippurylamidoacétique; on doit sans doute l'envisager comme étant l'acide *benzoyl-diamidoacétyl-amidoacétique* $C^7H^5O.AzHC^2H^3O.AzHC^2H^3O.AzHCH^2CO^2H$.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 753.

En chauffant à 140-150° un mélange d'urée et d'hippurate d'éthyle, on obtient de l'*hippurylurée*



corps cristallisé en lamelles argentines fusibles à 216° avec décomposition.

AD. F.

Sur la constitution de l'acide nitrosomalonique;

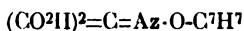
par MM. V. MEYER et Ad. MULLER (1).

L'un des auteurs a précédemment développé en commun avec M. Ceresole quelques considérations tendant à prouver que l'acide nitrosomalonique doit être envisagé comme un dérivé isonitrosé, ayant pour formule $CO^2H-C(=AzH)CO^2H$.

Si cette manière de voir est exacte, on doit pouvoir en faire la synthèse au moyen de l'acide mésoxalique et de l'hydroxylamine : L'expérience a pleinement confirmé cette déduction théorique.

Une solution de mésoxalate de sodium est additionnée d'un excès d'hydroxylamine en solution aqueuse ; au bout de quelques jours, l'addition de nitrate d'argent au liquide en précipite du nitrosomalonate d'argent dont on peut extraire par l'acide chlorhydrique l'acide nitrosomalonique avec toutes ses propriétés connues.

L'acide benzylnitrosomalonique de Conrad doit également être envisagé comme un dérivé isonitrosé, de la formule



et en effet, il fournit par réduction, au moyen de l'acide iodhydrique, de l'iodure de benzyle.

En considérant l'ensemble des faits connus et en les généralisant, les auteurs croient pouvoir formuler les règles suivantes :

L'acide nitreux, en réagissant sur les composés organiques, forment des dérivés isonitrosés : 1° lorsque l'action porte sur un groupe CH^2 ; il y a alors élimination d'eau et formation d'un corps du type $XY=C=Az-OH$; 2° lorsque l'action porte sur un CH uni directement à un carboxyle ; il y a alors destruction partielle de la molécule, élimination de CO^2 , puis d' H^2O et formation du groupement $=C=Az-OH$.

Il donne au contraire des corps nitrosés lorsque l'action porte sur un CH uni à deux groupements atomiques très résistants ; il

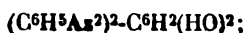
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 40, p. 606.

y a élimination d'eau et formation du groupement $=C-AzO$. On peut citer comme exemple de ce genre de réaction la formation des pseudonitrols,

AD. F.

Contribution à l'étude des matières colorantes azoïques;
par MM. O. WALLACH et E. FISCHER (1).

Un corps azoïque est susceptible de réagir sur un dérivé diazoïque; c'est ainsi qu'en traitant l'azobenzol-résorcine, $C^6H^5Az^2-C^6H^3(OH)^2$ par le chlorure de diazobenzol, on obtient un azobenzol-résorcine-azobenzol, qu'on peut écrire



on a nommé *disazoïques* tous les corps de cette série, de la for-

mu-
mule générale $\begin{matrix} R\,Az=Az \\ R'\,Az=Az \end{matrix} > C^6H^3(OH)^2$. R et R' peuvent représen-
ter des radicaux différents. M. Wallach a montré, à ce propos, qu'on obtient des corps isomères, suivant qu'on fait réagir le premier sur le corps azoïque le dérivé diazoïque du radical R ou du radical R'.

Les composés de cette série sont des corps diazoïques primaires. Les *corps disazoïques secondaires* sont des isomères qu'on obtient en faisant réagir sur le phénol, le dérivé diazoïque de l'amidoazobenzol correspondant.

Dans le but d'apporter quelque clarté dans l'étude de cette question, les auteurs ont préparé les divers dérivés disazoïques de la résorcine, et ont cherché à les isoler à l'état de pureté.

On a nommé *résorcine-disazobenzol*, etc..., les dérivés disazoïques primaires (résorcine combinée à deux radicaux diazoïques); les corps obtenus en faisant réagir la résorcine sur le dérivé diazoïque de l'amidoazobenzol ou ses analogues, sont considérés comme des *benzol-disazo-benzol-résorcine*, etc...,

Pour la préparation des corps disazoïques primaires, on a opéré de la manière suivante: on dissolvait le dérivé azoïque, $R.Az^2C^6H^3(OH)^2$ dans quatre molécules d'hydrate de potassium, et on ajoutait peu à peu, à une basse température, une dissolution d'une molécule du dérivé diazoïque. En aucun cas, on n'a obtenu un produit unique; on a toujours constaté la formation de deux produits, dont l'un, soluble dans la soude caustique, est désigné sous le nom de composé α ; ces corps solubles sont pré-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2812.

cupitables quantitativement par les acides ; ils fournissent des dérivés acétylés bien caractérisés.

Les composés β , insolubles dans la soude caustique aqueuse, sont dissous par les dissolutions alcooliques de soude ou de potasse caustique ; on les précipite par l'eau et on cherche à les faire cristalliser.

Résorcine-disazo-benzol, $(C^6H^5Az^2)^2C^6H^3(OH)^2$. — En faisant agir le chlorure de disazobenzol sur l'azobenzol-résorcine, on obtient un mélange des combinaisons α et β .

L' α -résorcine-disazobenzol cristallise en petites aiguilles rouge-brun, fusibles à 213-215°, peu solubles dans l'alcool et l'éther, plus solubles dans le chloroforme ; ce corps se dissout dans la soude caustique avec une couleur rouge-bordeaux et dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge. Chauffé pendant deux heures avec l'anhydride acétique, il fournit un *dérivé diacétylé* $(C^6H^5Az^2)^2C^6H^3(OCOCH^3)^2$, qui cristallise dans l'alcool bouillant sous la forme d'aiguilles brunes, brillantes, fusibles à 183-184°.

Le β -résorcine-disazobenzol, séparé du dérivé α par le procédé général (insolubilité dans la soude aqueuse) est moins soluble que celui-ci dans le chloroforme et l'alcool. Aiguilles microscopiques, fusibles à 220°, solubles dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleu d'indigo, dans la potasse alcoolique avec une coloration rouge-brun.

Les analyses des deux isomères ont fourni des résultats identiques.

Benzol-disazo-benzol-résorcine



On dissout dans l'alcool des molécules égales d'amidoazobenzol et de résorcine, on ajoute un excès d'acide acétique et on introduit peu à peu, en agitant, dans la solution refroidie, une dissolution aqueuse de nitrite de sodium (1 mol.). Au bout de quelques heures, on recueille le précipité grenu, on le lave avec l'acide acétique, et on le traite par l'alcool bouillant, qui dissout le dérivé α . On lave le résidu avec une solution aqueuse de soude caustique pour obtenir le dérivé β , tout à fait exempt de son isomère.

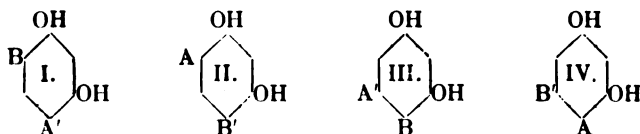
L' α -benzol-disazo-benzol-résorcine se prépare en précipitant la solution alcoolique par l'eau ; on dissout le précipité dans un

alcali, on précipite par un acide et on fait enfin cristalliser dans l'alcool. Poudre cristalline (tables à six pans, visibles au microscope) rouge-brun, fusible à 183-184°, soluble dans l'alcool, l'éther, les alcalis et dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge-carmin.

Le dérivé β est une poudre brune, qui prend un aspect métallique lorsqu'on la pulvérise : elle fond à 215°, est insoluble dans les dissolvants ordinaires et dans les solutions aqueuses des alcalis. L'acide sulfurique concentré la dissout avec une coloration bleue intense.

On voit par l'étude de ces deux corps que les dérivés β sont nettement distincts des dérivés α ; si l'existence d'une isomérisie est ainsi démontrée, il n'est, par contre, pas encore possible d'en expliquer la cause. En faisant agir le diazobenzol sur la résorcine, Typke croyait avoir obtenu deux résorcines-azobenzols isomériques ; selon toute probabilité, l'un des corps obtenus n'était autre que l' α -résorcine-disazobenzol.

Quant à l'isomérisie déterminée par l'ordre suivant lequel on introduit le radical diazoïque A ou B dans la molécule d'un dérivé azoïque de la résorcine, elle peut être expliquée par le schéma suivant où la lettre affectée d'un accent désigne le radical introduit en premier lieu :



Dans les deux premiers cas, chacun des radicaux occupe la position para par rapport au groupe OH, et aucune isomérisie n'est possible ; dans les deux derniers cas, au contraire, le premier radical introduit occupe une position méta, et se trouve, par conséquent, dans une situation différente ; cette isomérisie rentre dans la règle générale.

Résorcine-disazo-toluène-benzol,



Lorsqu'on fait agir le chlorure de disazobenzol sur l'azo-toluène-résorcine (dérivée du paradiazotoluène) on obtient un mélange de deux dérivés α , et d'un dérivé β . Le produit soluble dans les alcalis (*) est, en effet, un mélange de deux corps qu'on sépare

à l'aide de plusieurs cristallisations dans l'alcool et le chloroforme. Le plus soluble est le dérivé α ; on a nommé α' le dérivé le moins soluble dans ces dissolvants.

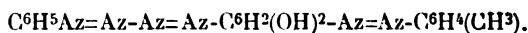
L' α -résorcine-disazo-toluène-benzol fond à 195-196°; en le chauffant avec l'anhydride acétique, on obtient un dérivé acétylé cristallisable, fusible à 175-176°.

L' α' -résorcine-disazo-toluène-benzol, fusible à 241°, constitue la plus grande partie du produit soluble dans les alcalis. Le dérivé acétylé cristallise dans l'alcool sous la forme d'aiguilles jaunes fusibles à 195-196°. En décomposant le dérivé acétylé, on obtient de nouveau le composé disazoïque dont le point de fusion est constant.

Les dérivés α et α' se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge.

Le β -résorcine-disazo-toluène-benzol, insoluble dans les alcalis, est peu soluble dans l'éther et le chloroforme. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge, mais se transforme pendant la cristallisation en un produit qui se dissout avec une coloration bleue. Ce dernier se compose de petits cristaux microscopiques, fusibles à 204-206°.

Résorcine-disazo-benzol-toluène



En traitant l'azobenzol-résorcine par le chlorure de paradiazo-toluène, on obtient un mélange qui contient les trois dérivés déjà obtenus en faisant réagir le chlorure de disazobenzol sur l'azo-toluène-résorcine. Les auteurs ont préparé également les dérivés acétylés dont les points de fusion étaient identiques à ceux des produits précédents.

Dans ce cas, il a donc été indifférent d'intervertir l'ordre de la réaction. Il semble donc que l'observation faite à propos de la résorcine-disazo-benzol-naphtaline ne peut être étendue *a priori* à tous les dérivés disazoïques primaires.

Résorcine-disazo-toluène $\frac{\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^3)\text{Az}^2}{\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^3)\text{Az}^2} > \text{C}^6\text{H}^2(\text{OH})^2$. — En

faisant agir le chlorure de γ -diazotoluène sur l'azoparatoluène-résorcine, on obtient un mélange des dérivés α et β , ce dernier en quantité dominante.

Le dérivé α cristallise sous forme de petites aiguilles jaunes, fusibles à 255-256°, solubles dans le chloroforme bouillant. Le

dérivé β se présente sous la forme de petits cristaux bruns, fusibles à 202-203°, et se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge avant et une coloration bleue après cristallisation.

En traitant le *résorcine-azo-ortho-toluène* (fusible à 175-176°; dérivé acétylé, fusible à 74-75°) par le chlorure d'orthodiazotoluène, on obtient le *résorcine-disazo-orthotoluène*. Le dérivé α cristallise sous forme d'aiguilles fusibles à 194-195°.

En faisant agir les chlorures de diazobenzol et de diazotoluène sur les dérivés correspondants de l'orcine, les auteurs n'ont obtenu que des produits insolubles dans les alcalis. H. G.

Sur la préparation de nouveaux dérivés azo-et diazoïques;
par M. O. WALLACH (1).

Les composés diazoïques décrits dans le précédent mémoire se rapportent tous aux types $\text{Ph} \begin{smallmatrix} \text{Az}^2\text{R} \\ \text{Az}^2\text{R} \end{smallmatrix}$ (composés disazoïques primaires) ou $\text{R} \begin{smallmatrix} \text{Az}^2\text{R} \\ \text{Az}^2\text{Ph} \end{smallmatrix}$ (composés disazoïques secondaires) suivant qu'il ont été préparés en faisant agir successivement deux dérivés diazoïques sur un phénol ou en combinant les dérivés diazoïques de l'amidoazobenzol et de ses homologues avec un phénol. La théorie prévoit une nouvelle série de corps disazoïques, $\text{R} \begin{smallmatrix} \text{Az}^2\text{Ph} \\ \text{Az}^2\text{Ph} \end{smallmatrix}$, qu'on obtiendrait en transformant successivement un groupe AzH^2 d'une diamine en Az^2 , et en combinant le dérivé diazoïque ainsi obtenu avec un phénol ou une amine.

Cette réaction successive de l'acide nitreux sur les diamines peut réussir avec les orthodiamines, qui se transforment en corps analogues à l'amidoazophénylène, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{Az} \end{smallmatrix} \text{Az}$. L'auteur est parvenu à obtenir un corps de la nouvelle série en faisant agir sur un phénol le dérivé diazoïque d'une métadiamine monoacétylée; le corps ainsi préparé a pour formule : $\text{R} \begin{smallmatrix} \text{AzH.Ac} \\ \text{Az}=\text{Az}.\text{Ph} \end{smallmatrix}$; en éliminant le radical acétyle Ac, on obtient un corps dont le dérivé diazoïque est, en effet, susceptible de réagir sur un phénol.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 2825

Lorsqu'on fait agir, avec les précautions ordinaires, le dérivé diazoïque de la méta-crésylène-diamine monoacétylée



sur le phénol en solution alcaline, on obtient une solution colorée en rouge; les acides précipitent des flocons jaunes qu'on purifie en les dissolvant dans un alcali et en les précipitant de nouveau. Par cristallisation dans l'alcool ou dans l'acide acétique cristallisable, on obtient des lamelles jaunes d'or fusibles à 252-253°, dont l'analyse répond à la formule

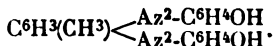


En faisant bouillir ce corps avec vingt parties d'acide chlorhydrique à 20 0/0, on obtient une dissolution limpide, colorée en rouge, qui laisse déposer, par refroidissement, le chlorhydrate du composé amidé; en précipitant la solution aqueuse de ce sel par le carbonate de potassium, on obtient la base libre qui cristallise dans l'alcool étendu sous la forme d'aiguilles brunâtres,

fusibles à 172°, de la formule, $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3) \begin{matrix} \text{AzH}^2 \\ \text{Az}^2\text{-C}^6\text{H}^4\text{-OH} \end{matrix}$ ⁽²⁾, ₍₄₎

solubles dans les acides, les alcalis, l'alcool et l'éther. C'est le premier corps amidoazoïque connu, dans lequel le groupe AzH^2 occupe la position méta par rapport au groupe Az^2 .

En faisant agir le nitrite de sodium sur la dissolution du chlorhydrate, et en combinant ensuite le dérivé diazoïque au phénol, on obtient une substance, soluble dans les alcalis, insoluble dans l'eau et les acides: c'est le *toluène-disazo-phénol*,



Lorsqu'en fait digérer ce corps avec l'acide chlorhydrique concentré, il se transforme en un produit, très oxydable à l'air en présence d'un alcali, et fournissant dans ces conditions une matière colorante bleue. On obtient un produit analogue lorsqu'on chauffe avec l'acide chlorhydrique le dérivé acétylé décrit plus haut. C'est un mélange de crésylène-diamine et de corps provenant de la décomposition du paramidophénol.

L'auteur a observé une décomposition analogue, en chauffant pendant quelques heures le chlorhydrate d'amidoazobenzol avec l'acide acétique cristallisable; de l'ammoniaque se sépare et on

obtient la base d'une matière colorante, appartenant peut-être à la série des indulines. Lorsqu'on ajoute du phénol ou du β -naphthol, il se forme une matière colorante violette ou bleue.

Le nouveau procédé indiqué par l'auteur pour la préparation de corps disazoïques permet d'obtenir les combinaisons les plus diverses.

En remplaçant le phénol par le β -naphthol, on a obtenu un corps de la formule $C^{10}H^7(CH^3) \begin{smallmatrix} AzHCOCH^3 \\ Az^2.C^{10}H^7OH \end{smallmatrix}$, soluble dans un mélange d'alcool et de chloroforme, et fusible à 275-276°.

Avec l'acide β -naphtholsulfonique, on obtient une belle matière colorante soluble dans l'eau, d'une nuance analogue à celle du ponceau du commerce.

H. G.

Sur quelques combinaisons azo et disazoïques, dérivées de la phénylène-diamine; par MM. WALLACH et E. SCHULZE (1).

La préparation de la métaphénylène-diamine monoacétylée ne présente pas de difficultés lorsqu'on a soin d'isoler d'abord le chlorhydrate qui cristallise. On opère de la manière suivante : On chauffe pendant deux heures au réfrigérant ascendant la phénylène-diamine (1 moléc.) avec l'acide acétique cristallisable (2 moléc.). Le produit de la réaction est mélangé à chaud dans une capsule avec une molécule d'acide chlorhydrique ($d=1,12$). On laisse cristalliser pendant une heure, et on essore les cristaux ; en évaporant les eaux-mères, on obtient de nouvelles portions de cristaux. Le chlorhydrate $C^6H^4 \begin{smallmatrix} AzH^2 \\ AzHCOCH^3 \end{smallmatrix} \cdot HCl$ est soluble dans l'eau et insoluble dans un mélange d'éther et d'alcool.

En traitant la solution aqueuse de ce chlorhydrate par le carbonate de potassium, on met en liberté la base qu'on extrait ensuite à l'aide de l'éther.

Les auteurs ont préparé le benzol-disazo-phénol en employant la méthode décrite dans le mémoire précédent à propos du toluène-disazo-phénol.

Phénol-azo-métamidobenzol acétylé $C^6H^4 \begin{smallmatrix} AzHCOCH^3 \\ Az=Az.C^6H^4OH \end{smallmatrix}$.

— On le prépare en combinant au phénol le dérivé diazoïque de la *m*-phénylène-diamine monoacétylée. Corps fusible à 208°.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 3020.

Phénol-azo-amidobenzol $C^6H^4 \begin{smallmatrix} AzH^2 \\ Az=Az.C^6H^4OH \end{smallmatrix}$ — On fait bouillir le dérivé acétylé avec 10-12 parties d'acide chlorhydrique à 25 0/0. Le chlorhydrate cristallise; en le décomposant par CO^3K^2 on obtient des cristaux rouge-brun, fusibles à 168°.

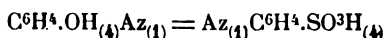
Benzol-disazo-phénol $C^6H^4 \begin{smallmatrix} Az=Az.C^6H^4OH \\ Az=Az.C^6H^4OH \end{smallmatrix}$ — Poudre brune qu'on obtient en faisant agir une dissolution alcaline de phénol sur le dérivé diazoïque du phénol-azoamido-benzol.

H. G.

Sur le parazophénol; par MM. R. BOHN et K. MEUMANN (1).

Le parazophénol, $C^6H^4.OH.Az=Az.C^6H^4.OH$, n'avait été préparé jusqu'ici que par fusion du paranitrosophénol ou du paranitrophénol avec l'hydrate de potassium, et par la réaction du diazophénol sur le phénol. Les auteurs sont parvenus à le préparer à l'aide de l'acide oxyazobenzolsulfonique et de l'acide parazobenzoldisulfonique.

1. On dissout l'acide oxyazobenzolsulfonique



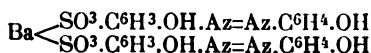
dans la potasse caustique; on ajoute cinq parties d'hydrate de potassium et on chauffe le mélange à 230° pendant quelques heures. On dissout la masse dans l'eau et on ajoute de l'acide sulfurique. On obtient un précipité brun, qu'on lave et qu'on traite par l'éther après dessiccation. En évaporant l'éther, il reste une masse cristalline qui cristallise dans l'alcool sous la forme d'aiguilles bleuâtres, fusibles à 204° en se décomposant partiellement. C'est le parazophénol.

2. On chauffe à 250° avec cinq parties d'hydrate de potassium l'acide disulfonique, $SO^3H.C^6H^4.Az=Az.C^6H^4.SO^3H$, obtenu par M. C. Laar (t. 37, p. 277) en oxydant l'acide paramidophénylsulfonique par le permanganate de potassium. On traite le produit de la réaction comme précédemment, et on obtient le parazophénol.

Lorsqu'on traite le parazophénol par l'acide nitrique concentré ou fumant, on obtient, en opérant à froid ou à chaud, le dinitrophénol fusible à 113°. La réaction n'est pas différente lorsqu'on dissout le parazophénol dans l'acide acétique cristallisable.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 3037.

En chauffant au bain-marie le parazophénol avec deux parties en poids d'acide sulfurique fumant, jusqu'à ce que le produit soit totalement soluble dans l'eau, on obtient un acide sulfonique, précipitable par l'eau sous la forme d'une masse cristalline à l'éclat métallique. L'analyse du sel barytique correspond à la formule



H. G.

Sur la paradipropylbenzine normale; par M. Heron KERNER (1).

Ce carbure a été préparé par l'action du sodium sur la paradi-bromobenzine étendue de benzine et mélangée de bromure de propyle normal. C'est un liquide incolore, très réfringent, distillant à 218-220°, volatil avec la vapeur d'eau et possédant une odeur aromatique rappelant celle de l'essence de sassafras.

L'acide *parapropylbenzino-sulfonique* $\text{C}^6\text{H}^3(\text{C}^3\text{H}^7)^2\text{SO}^2\text{OH}$ cristallise en aiguilles nacrées, très hygroscopiques, fusibles à 62°. Son sel de plomb $(\text{C}^{12}\text{H}^{17}\text{SO}^3)^2\text{Pb} + \text{H}^2\text{O}$ cristallise en aiguilles soyeuses.

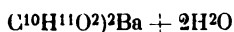
Le sel de baryum, en fines aiguilles renfermant $\frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$; le sel de calcium en prismes orthorhombiques efflorescents, avec $9\text{H}^2\text{O}$.

Le sel de sodium forme des lamelles très solubles, renfermant $4\text{H}^2\text{O}$.

Dinitro-parapropylbenzine $\text{C}^6\text{H}^2(\text{AzO}^2)^2(\text{C}^3\text{H}^7)^2$. Elle se forme en même temps qu'un produit liquide, non défini, par l'action de l'acide nitrique fumant; elle cristallise dans l'alcool en tables rectangulaires incolores, fusibles à 65°.

Dibromo-paradipropylbenzine $\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}^2(\text{C}^3\text{H}^7)^2$. On l'obtient par l'action d'un excès de brome. Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles ou en tables qui fondent à 48°.

L'oxydation de la dipropylbenzine par l'acide azotique étendu la transforme en acide paradipropylbenzoïque $\text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{C}^3\text{H}^7 \cdot \text{CO}^2\text{H}$ qui cristallise dans l'eau en petits prismes brillants, fusibles à 140°, distillant avec la vapeur d'eau. Son sel de Baryum

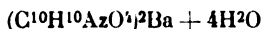


(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 216, p. 223 à 232.

critallise en tables incolores; le *sel de calcium*, en fines aiguilles, solubles, renfermant $3\text{H}^2\text{O}$. Le *sel de strontium*, avec $2\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$,

forme des lamelles brillantes, peu solubles. Le *sel de plomb* renferme $2\text{H}^2\text{O}$ et cristallise en petites aiguilles très peu solubles; cet acide propylbenzoïque est identique avec celui de MM. Paterno et Spica.

Acide nitroparapropylbenzoïque $\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^3).\text{C}^3\text{H}^7.\text{CO}^2\text{H}$. — On l'obtient par l'action de l'acide nitrique fumant sur l'acide propylbenzoïque. Il cristallise dans l'alcool en grandes et larges aiguilles incolores, assez solubles dans l'eau bouillante, volatiles avec la vapeur d'eau, fusibles à 113° . Son sel de baryum



cristallise en tables rectangulaires incolores, peu solubles dans l'eau froide. Le *sel de strontium* renferme $5\text{H}^2\text{O}$ et forme des aiguilles groupées en faisceaux.

ED. W.

Sur la paradiéthylbenzine; par M. H. ASCHENBRANDT (1).

L'auteur a préparé la paradiéthylbenzine en abandonnant à lui-même un mélange de 75^g d'iodure d'éthyle, 15^g de sodium et 20^g de benzine. La réaction a lieu à froid; on la termine après 36 heures en chauffant à 150° . La paradiéthylbenzine distille à $181-182^\circ$.

Acide paradiéthylbenzine-sulfonique $\text{C}^6\text{H}^3(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{SO}^3\text{H}$. — C'est un liquide épais, brun, qu'on obtient en traitant la diéthylbenzine par l'acide sulfurique fumant, vers 100° , étendant d'eau, saturant par le carbonate de plomb et décomposant le sel de plomb dissous par H^2S . Le *sel de plomb* $(\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{SO}^3)_2\text{Pb} + 3\text{H}^2\text{O}$ cristallise en lamelles brillantes. Le *sel de baryum*, soluble dans l'eau, cristallise en lamelles nacrées, avec $4\text{H}^2\text{O}$. Le *sel de cuivre* est en tables bleuâtres, brillantes, renfermant $6\text{H}^2\text{O}$. Le *sel de potassium* $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{SO}^3\text{OK} + 3\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ est très soluble et cristallise en

lames nacrées ou en tables. Le *sel d'argent* $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{SO}^3\text{Ag}$, très soluble, se dépose en tables brillantes. Le *sel de strontiane* se dépose en cristaux clinorhombiques, contenant $4\text{H}^2\text{O}$; le *sel de calcium*, avec $5\text{H}^2\text{O}$, se présente en lamelles fort solubles. Le *sel d'ammonium*, extrêmement soluble, cristallise en tables. Le *sel*

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 216, p. 211 à 223

de sodium cristallise en grandes lames anhydres, très solubles. Le sel de magnésie cristallise en prismes assez peu solubles. Les sels de cobalt et de nickel cristallisent en lames ou en tables avec $5\text{H}_2\text{O}$.

L'oxydation de la paradiéthylbenzine fournit l'acide *éthylbenzoïque*, identique avec celui qu'ont obtenu autrefois MM. Fittig et Kœnig (t. 9, p. 96) à l'aide de leur diéthylbenzine qui paraît être un des dérivés *ortho* et *para*. Cet acide cristallise en lamelles nacrées et fusibles à $112-113^\circ$, sublimables, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine. Le sel de calcium $(\text{C}^9\text{H}^9\text{O}^2)^2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$ cristallise en aiguilles. Le sel de baryum, avec $2\text{H}_2\text{O}$, en lamelles nacrées.

L'acide azotique fumant transforme la paradiéthylbenzine en *acide éthylnitrobenzoïque* $\text{C}^9\text{H}^9(\text{AzO}^2)\text{O}^2$ qui cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles déliées et brillantes, jaunissant à la lumière, fusibles à $155-156^\circ$ et solubles dans les dissolvants ordinaires. Le sel de baryum $(\text{C}^9\text{H}^8\text{AzO}^4)^2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ et le sel de calcium, avec $2\text{H}_2\text{O}$ assez peu solubles, cristallisant en faisceaux d'aiguilles; le sel de strontium, avec $4\text{H}_2\text{O}$ forme des lamelles peu solubles. Le sel de potassium est très soluble. *Parabrométhylbenzine* $\text{C}^6\text{H}^4(\text{C}^2\text{H}^5)\text{Br}$. — Elle se forme comme un produit secondaire dans l'action du sodium sur le mélange de dibromobenzine et d'iodure d'éthyle. C'est un liquide très réfringent, distillant à 204° et ne se concrétant pas dans un mélange réfrigérant.

ED. W.

**Sur l'œnantholaniline, l'œnantholxyldine
et l'œnantholnaphtylamine; par M. A. R. LEEDS (1).**

On traite à froid une molécule d'œnanthol par une molécule d'aniline, de xyldine ou de naphtylamine; le mélange s'échauffe notablement. On fait bouillir pendant quelques heures au réfrigérant ascendant pour terminer la réaction, puis on maintient le produit à la température du bain-marie en présence d'un léger excès d'acide acétique, pour neutraliser l'excès de base employée; on précipite enfin par un excès d'eau, et on sèche à 100° .

L'œnantholaniline $\text{C}^{13}\text{H}^{21}\text{AzO}$, l'œnantholxyldine $\text{C}^{15}\text{H}^{25}\text{AzO}$ et l'œnantholnaphtylamine $\text{C}^{17}\text{H}^{23}\text{AzO}$ sont des liquides huileux, assez mobiles, doués d'une belle couleur rougeâtre et d'une odeur éthérée agréable.

AD. F.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 287.

Action du soufre sur le phénate de sodium ;

par M. L. HATTINGER (1).

Bisulfure de di-oxyphényle. — On chauffe pendant une heure, au bain de sable à 180-200° un mélange intime de phénate de sodium et de soufre ; on reprend par l'acide sulfurique dilué et on distille dans un courant de vapeur d'eau ; il reste pour résidu une résine qui semble contenir du sulfobenzide fusible à 129° et le liquide distillé renferme du phénol et du *bisulfure de di-oxyphényle*, $(C^6H^4OH)^2S^2$. On isole ce dernier corps à l'état de sel acide de sodium en neutralisant par le carbonate de sodium, et en concentrant à consistance sirupeuse : le sel de sodium se dépose à l'état cristallisé.

Le sel acide de sodium $C^{12}H^9O^2S^2Na + 6H^2O$ se présente en petits cristaux d'un jaune de soufre, presque insolubles dans l'eau ; le sel acide de potassium $C^{12}H^9O^2S^2K + 8H^2O$ est un peu plus soluble ; le sel neutre de potassium est en aiguilles soyeuses très solubles, qui se transforment en sel neutre par l'action de l'acide carbonique ; l'ether diméthylque $C^{12}H^8S^2(OCH^3)^2$ se présente en aiguilles inodores, fusibles à 119°, non distillables.

Le bisulfure de di-oxyphényle lui-même est un liquide huileux, d'une odeur faible, qui commence à bouillir vers 200° en se décomposant entièrement. Ce corps présente les réactions suivantes : en solution sodique, il fournit, par le nitrate d'argent, un précipité noir, insoluble dans l'acide acétique ; par l'acétate de cuivre, un précipité brunnâtre ; par l'acétate de zinc, un précipité blanc ; par l'acétate de plomb, un précipité jaune. Sous l'action de l'hydrogène naissant (amalgame de sodium, poudre de zinc, oxyde ferreux et potasse) le bisulfure de di-oxyphényl se transforme en oxyphénylmercaptan.

Oxyphénylmercaptan $C^6H^4.OH-SH$. — On réduit par l'amalgame de sodium le sel de sodium du bisulfure de di-oxyphényl ; l'addition d'acide sulfurique à la masse en sépare le nouveau corps sous la forme d'une huile que l'on n'a plus qu'à sécher et à rectifier. La réaction est la suivante :



L'oxyphénylmercaptan se présente en cristaux fusibles à 56° ; il bout à 216-217° sous 750^{mm}7 de pression ; l'eau l'entraîne à la

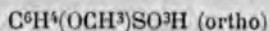
(1) *Monatshelto für Chemie*, t. 4, p. 165.

distillation. Sa densité est $d_0=1,2373$; $d_{100}=1,1889$. Il présente les réactions suivantes : par le perchlorure de fer, il donne une coloration violette qui passe au vert par le carbonate de soude et au rouge par les alcalis caustiques ; avec les sels de plomb, précipité jaune, ayant pour composition C^6H^4OSPb et qui par distillation sèche donne du phénol et de l'oxyde de diphenylène ; par le nitrate d'argent, précipité jaune ; par le chlorure mercurique, précipité brunâtre ; par l'acétate de cuivre, précipité bleu noir ; par l'acétate de zinc et le nitrate de cadmium, précipités blancs. Les oxydants transforment l'oxyphénylmercaptop en bisulfure de di-oxyphényle.

Suivant l'auteur, l'oxyphénylmercaptop a pour constitution



et le bisulfure de di-oxyphényle $HO-C^6H^4-S-S-C^6H^4-OH$. En effet l'oxydation (par l'acide chromique en solution acétique) de l'éther diméthylque du bisulfure fournit de l'acide anisolsulfonique



que la fusion avec la potasse transforme en pyrocatechine ; et d'autre part on obtient un corps qui présente toutes les réactions de ce bisulfure en partant de l'acide orthophénolsulfonique : il suffit de méthyler le sel de potassium, de traiter ensuite par le perchlorure de phosphore, de réduire le chlorure par la poudre de zinc, puis d'aciduler et enfin de distiller dans un courant de vapeur d'eau.

AD. F.

Dérivés chloroxylés et bromoxylés de la benzine ;

par M. R. BENEDIKT (1).

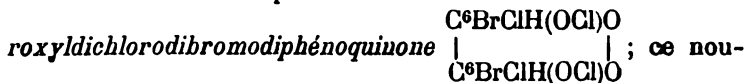
Trichlororésorcine-brome $C^6Cl^3H(OBr)^2$. — La trichlororésorcine, en suspension dans un mélange à parties égales d'eau et d'acide chlorhydrique, est traitée par un excès d'eau de brome ; on fait ensuite recristalliser dans le chloroforme. On obtient ainsi de petits cristaux jaunes, fusibles à 100° , qui se décomposent entièrement à $130-140^\circ$. Le bisulfite de sodium, l'étain et l'acide chlorhydrique, transforment ce corps en trichlororésorcine.

Monochlorodibromorésorcine-chlore-brome



(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 223.

Ce corps prend naissance par l'action du chlore gazeux sur la tribromorésorcine en suspension dans un mélange à parties égales d'eau et d'acide chlorhydrique. Il se présente en petits cristaux jaunes, fusibles sans décomposition. Par l'action du bisulfite de sodium, il se transforme en monochlorodibromorésorcine fusible à 86°. Chauffé à 175° il perd du brome et se convertit en *dichloroxyldichlorodibromodiphénoquinone*



corps fond en se décomposant au-dessus de 200°; l'hydrogène naissant développé par l'étain et l'acide chlorhydrique le



fusible avec décomposition à 265°.

Trichlorophénol-chlore $\text{C}^6\text{Cl}^3\text{H}^2(\text{OCl})$. — On dissout du trichlorophénol $\text{C}^6\text{H}^2(\text{OH})_{(1)}(\text{Cl}^3)_{(2,3,4)}$ dans de la potasse diluée, puis on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau et on traite le tout par un courant de chlore à refus; on fait enfin cristalliser le produit dans le chloroforme. Le nouveau corps se présente en prismes orthorhombiques fusibles à 119°, solubles dans l'alcool bouillant; il peut être distillé sans décomposition. L'acide sulfurique le transforme à chaud en trichlorophénol et en chloranile, avec dégagement d'acide chlorhydrique, suivant l'équation



Trichlorophénolbrome $\text{C}^6\text{Cl}^3\text{H}^2(\text{OBr})$. — On dissout du trichlorophénol dans de la potasse diluée, et on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré, puis une solution chlorhydrique de brome en excès; on fait enfin cristalliser le produit dans le chloroforme. On obtient ainsi des cristaux à peine colorés, fusibles à 99°. Par la fusion sous une couche d'acide sulfurique, ce corps se transforme en trichlorobromophénol $\text{C}^6\text{Cl}^3\text{BrH.OH}$.

L'action du chlore sur le tribromophénol fournit un mélange complexe de corps qui n'ont pas été séparés les uns des autres.

AD. F.

Sur l'oxyhydroquinone, troisième trioxybenzol isomérique;
par MM. L. BARTH et J. SCHREDER (1).

On fond l'hydroquinone avec 8-10 fois son poids de soude caus-

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 176

lique, en élevant rapidement la température : lorsqu'il ne se dégage plus d'hydrogène, on refroidit rapidement, on reprend la masse par l'acide sulfurique dilué, on filtre, et on épuise par l'éther. Le résidu de l'évaporation par l'éther est repris par l'eau : il se sépare une petite quantité de cristaux blancs qui deviennent rapidement bleus, puis noirs ; on filtre et on soumet le liquide à la précipitation fractionnée par l'acétate neutre de plomb. On décompose les précipités plombiques par H^2S , on filtre, on épuise les solutions par l'éther ; on évapore les solutions éthérées, on reprend les résidus par l'eau, on filtre de nouveau, et on traite encore les solutions par l'acétate de plomb : on continue ainsi jusqu'à ce qu'on obtienne des solutions éthérées, qui se prennent en masse par l'évaporation.

Les cristaux ainsi obtenus constituent l'oxyhydroquinone, $C^6H^6O^3$. Ce corps se ramollit insensiblement et est entièrement fondu à $132-133^\circ$; il est très soluble à froid dans l'eau, l'éther, l'acétate d'éthyle, l'alcool, l'alcool amylique, presque insoluble dans la ligroïne, le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine. A l'état humide et en solution, l'oxyhydroquinone brunit en se résinifiant : cette altération est instantanée en présence des alcalis. Les solutions produisent sur la peau une tache noire.

En solution très étendue, l'oxyhydroquinone donne avec le chlorure ferrique une coloration vert sale qui passe au bleu foncé par la soude, puis au rouge cerise par un excès de réactif ; en solution concentrée, le chlorure ferrique donne un précipité cristallin brun foncé.

Avec le sulfate ferreux, les solutions d'oxyhydroquinone ne donnent pas de coloration ; mais si l'on ajoute d'abord du sulfate ferreux puis de la soude, on voit apparaître une coloration bleue.

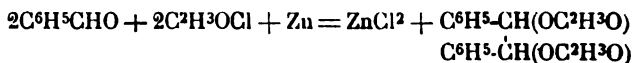
Sous l'action du brome à froid, l'oxyhydroquinone donne de l'acide bromhydrique et une matière résineuse qui cristallise dans l'alcool en cristaux violacés. Soumise à la distillation sèche, elle passe en partie inaltérée, et se décompose en partie en donnant de l'hydroquinone et un résidu charbonneux.

Suivant les auteurs on doit attribuer à l'oxyhydroquinone la formule $C^6H^3(OH)^3$ 1, 2, 4 ; le pyrogallol étant 1, 2, 3, et la phloroglucine 1, 3, 5.

AD. F.

Action du chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde benzoïque en présence de poudre de zinc; par M. C. PAAL (1).

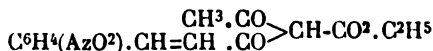
L'auteur a précédemment décrit (t. 33, p. 237) un corps qu'il avait obtenu par l'action du chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde benzoïque en présence de poudre de zinc, et auquel il avait attribué la formule $C^9H^8O^2$. Il a constaté que ce corps est dédoublé par l'action de l'amalgame de sodium à 70-80° en hydrobenzoïne et acide acétique. De plus, en recommençant la préparation sur de plus grandes quantités de matière et en purifiant le produit avec plus de soin qu'il ne l'avait fait précédemment, il a vérifié que ce corps fond à 134-135° et non à 125-128°, et que sa composition répond à la formule $(C^9H^9O^2)^2$. Ce corps n'est donc autre que la diacétine de l'hydrobenzoïne, et la réaction qui lui a donné naissance peut s'exprimer par l'équation :



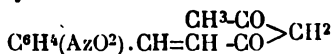
AD. F.

Sur l'orthonitrocinnamyle-acétoacétate d'éthyle; par MM. Em. FISCHER et H. KUZEL (2).

Le benzoyle-acéto-acétate d'éthyle fournit du méthylbenzoyle par sa saponification (t. 33, p. 460). Cette réaction est sujette à plusieurs interprétations. Les auteurs ont cherché à élucider cette question en étudiant la saponification de l'*orthonitrocinnamyle-acétoacétate d'éthyle* :



L'acide sulfurique étendu agit sur cet éther en produisant l'*orthonitrocinnamylacétone* :



puis le *méthyle-nitrocinnamyle*, récemment décrit par MM. Baeyer et Drewsen :



Orthonitrocinnamyle-acétoacétate d'éthyle. — On introduit

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 636.

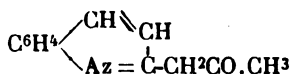
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 1, 7 p. 33 et 163.

alternativement 1 à 2 grammes d'acide nitrocinnamique et de PCl_5 dans de l'oxychlorure de phosphore chauffé. En distillant ensuite les chlorures de phosphore dans le vide, le chlorure de nitrocinnamyle reste comme résidu. C'est un corps cristallisable, fusible à $64^{\circ},5$, soluble dans l'éther et dans la benzine. On introduit ce chlorure dans une quantité calculée d'éther sodacétique délayé dans l'éther; on chauffe au bain-marie, on distille l'éther, on lave le résidu à l'eau, puis on le fait cristalliser dans l'alcool bouillant, qui abandonne le nitrocinnamyle-acétoacétate d'éthyle en prismes brillants jaunes, fusibles à $120^{\circ},5$, solubles dans le chloroforme, peu solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Il donne avec les alcalis des sels solubles; le sel de sodium cristallise en fines aiguilles orangées. Un excès d'alcali le dédouble à chaud avec production d'acide nitrocinnamique.

Le méthylortho-nitrocinnamyle, qui résulte de l'action finale de l'acide sulfurique étendu et bouillant, se dépose par le refroidissement en même temps que de l'éther non décomposé, de l'acide nitrocinnamique et la nitrocinnamylacétone. On traite le dépôt par un excès de soude, qui ne laisse que le méthyle-nitrocinnamyle. Cette acétone cristallise dans l'alcool faible en longues aiguilles soyeuses, fusibles à 60° .

La nitrocinnamyle-acétone produite en même temps, est contenue dans la solution alcaline. On la précipite par un acide, on épuise le précipité par le sulfure de carbone et on fait cristalliser dans l'alcool bouillant le résidu de la solution sulfocarbonique.

On obtient ainsi des prismes déliés d'un jaune de soufre, fusibles à $112-113^{\circ}$, solubles dans les alcalis avec une couleur jaune. Cette diacétone ressemble beaucoup à l'éther nitrocinnamyle-acétoacétique. Elle s'en distingue principalement par l'action des agents réducteurs. Elle donne sous l'influence de l'hydrogène naissant une base quinolique, l'acétoxyle-quinoléine :

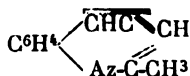


résultant de l'élimination d'eau aux dépens d'un groupe acétique et du groupe AzH^2 formé par réduction de AzO^3 . Pour préparer cette quinoléine substituée, le meilleur agent est le chlorure stanneux (qui doit du reste être préféré en général pour les réactions de cet ordre). On dissout la diacétone nitrée dans l'alcool et on la

fait bouillir avec un excès de chlorure stanneux, en solution concentrée. Quand la réduction est achevée, l'eau ne trouble plus la solution. En ajoutant ensuite de la soude, on précipite l'acétoxyle-quinoline qui se concrète par le refroidissement. On la purifie par dissolution dans l'éther, décoloration de sa solution par le noir animal, précipitation par la soude et cristallisation dans l'eau.

Cette base se dissout dans l'eau bouillante avec une couleur jaune foncé. Elle se volatilise difficilement avec la vapeur d'eau en émettant une faible odeur quinolique. Chauffée seule, elle peut être distillée. Elle teint la soie et la laine en jaune. Elle donne des sels cristallisables.

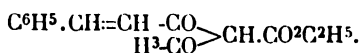
Traitée à 160° par HCl concentré, elle fournit la *méthylquinoléine* :



qu'on obtient plus directement par l'action du chlorure stanneux sur l'éther orthonitrocinnamyle-acétoacétique ou sur la méthyle-nitrocinnamyle. La quinaldine décrite par MM. Dœbner et Miller est sans doute identique avec cette méthylquinoléine. Elle est caractérisée par son chloroplatinate, cristallisé en beaux prismes rouge-aurore, fusibles à 226-230°, et par son picrate.

Lorsqu'on réduit l'orthonitrocinnamyle-acétoacétate d'éthyle, non par le chlorure stanneux, qui produit la méthylquinoléine, mais par le zinc et l'acide acétique, on obtient divers dérivés amidés, insolubles dans les alcalis et donnant, par la fusion avec la potasse, de l'hydrocarbostyrile et, par l'action de HCl, de la méthylquinoléine.

Cinnamyle-acéto-acétate d'éthyle :



Ce corps, préparé comme le dérivé orthonitré, cristallise dans la ligroïne en petits grains jaunâtres, fusibles à 40°, solubles dans l'alcool et dans l'éther. L'acide sulfurique étendu le saponifie avec dégagement d'acide carbonique.

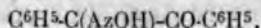
ED. W.

Sur le benzile : par MM. M. WITTENBERG et V. MEYER (1).

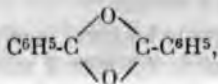
Le benzile pur bout à 346-348° (corr.). Lorsqu'on fait passer ce corps en vapeur sur de l'oxyde de plomb chauffé, il se transforme en benzophénone. La benzoïne, dans ces conditions, fournit un mélange de benzine et de benzophénone.

La phénanthrène-quinone donne par l'action de l'oxyde de plomb à chaud de la diphénylène-acétone.

Lorsqu'on abandonne à lui-même pendant cinq à six jours un mélange de benzile en solution alcoolique et d'hydroxylamine en solution aqueuse concentrée, on obtient après l'évaporation de l'alcool des cristaux quadratiques, fusibles à 130-131°, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau, dont la composition centésimale correspond à la formule



La formation de ce dérivé ne permet plus d'admettre comme possible la formule autrefois proposée pour le benzile



puisque la réaction de l'hydroxylamine (substitution de AzOH à O) ne se produit jamais avec les atomes d'oxygène unis à deux atomes de charbon différents. Elle exclut également la formule généralement admise $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CO-CO-C}^6\text{H}_5$, d'après laquelle on aurait dû obtenir par l'action de l'hydroxylamine le corps $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CAzOH-CAzOH-C}^6\text{H}_5$. Les auteurs ont en effet constaté que la réaction de l'hydroxylamine se produit intégralement dans la série du benzile : ils ont pu transformer la benzoïne en un corps ayant pour formule $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CHOH-CHOH-C}^6\text{H}_5$, corps qui cristallise en corps microscopiques fusibles à 151-152°.

D'autre part, la réaction de l'hydroxylamine marche également bien avec les corps qui présentent deux carbonyles unis l'un à l'autre. C'est ainsi, par exemple, que le glyoxal se transforme par l'action de l'hydroxylamine en *glyoxime* CH.AzOH-CHAzOH . corps cristallisé en lamelles orthorhombiques, fusibles à 178°, sublimables, très solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 500.

Traité en solution ammoniacale neutre par le nitrate d'argent, le glyoxime fournit un précipité ayant pour formule $C^3Az^2O^3H^3Ag$, poudre blanche qui détone par la chaleur.

On est donc forcé d'admettre que le benzile ne renferme qu'un carbonyle. Peut-être pourrait-on l'envisager comme une lactone et lui attribuer la formule $C^6H^5-CH-C^6H^5-CO$.



Sur le picamare de Reichenbach; par M. P. PASTROVICH (1).

Les portions du goudron de hêtre, ou mieux du goudron d'écorces de bouleau, qui bouillent au-dessus de 270° , sont traitées à chaud par une solution de potasse d'une densité de 1,1 : on obtient par le refroidissement une masse cristalline, formée d'un mélange de picamare potassique et de diméthylpropylpyrogallol potassique qu'on fait recristalliser dans une solution diluée et chaude de potasse : la combinaison du propylpyrogallol diméthylé reste en solution tandis que celle du picamare se dépose. On décompose enfin par l'acide chlorhydrique, on sèche le liquide huileux qui se sépare et on le rectifie.

Le picamare est un liquide huileux, incolore, réfringent, bouillant à 290° ; sa densité est de 1,40228 à 15° . Il est peu soluble dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique. D'après l'analyse et sa densité de vapeur, sa formule est $C^{10}H^{14}O^3$. Le picamare donne avec le chlorure ferrique une coloration bleu-verdâtre.

Chauffé à 140° avec de l'acide chlorhydrique fumant, il donne du chlorure de méthyle et le corps $C^9H^{12}O^3$ obtenu par A.-W. Hofmann dans le dédoublement du propylpyrogallol diméthylé (voy. t. 30, p. 464). Chauffé au réfrigérant ascendant pendant deux heures avec deux fois son poids d'anhydride acétique, il donne un dérivé diacétylé, $C^{10}H^{12}O^3(C^2H^3O)^2$, qui cristallise en longues aiguilles fusibles à $82^\circ, 5-83^\circ$, insolubles dans l'eau froide.

Par l'action du brome, le diacétylpicamare se transforme en un dérivé bromé $C^{10}H^{10}Br^2O^3(C^2H^3O)^2$ fusible à 79° .

Le picamare se combine avec la potasse alcoolique en donnant des aiguilles à fluorescence bleue dont la composition est $C^{10}H^{12}O^3K^2$. Il fournit des dérivés analogues avec la soude, la baryte et la chaux.

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 182.

D'après ce qui précède, on peut envisager le picamare comme un éther monométhylque d'un propylpyrogallol et lui attribuer la formule $C^3H^7-C^6H^2(OH)^2OCH^3$.

AD. F.

**Sur le cérulignol, principe oxydant de Reichenbach;
par M. P. PASTROVICH (1).**

Les portions supérieures du goudron de hêtre renferment un corps, désigné par Reichenbach sous le nom de « principe oxydant », qui possède la propriété caractéristique de donner par l'eau de baryte une coloration bleue intense. Ce corps a été préparé par Gratzel, en Hanovre, sous le nom de cérulignol.

Pour purifier le cérulignol commercial, il convient de le faire bouillir pendant longtemps avec de l'acide acétique dilué : ce réactif retient une matière azotée qui souille le produit ; on verse ensuite dans l'eau, on recueille l'huile qui se dépose et on la fractionne au thermomètre.

Le cérulignol est un liquide presque incolore, bouillant à 240-241°, ayant une densité de 1,05645 à 15°. Sa formule est $C^{10}H^{14}O^2$. Il est très peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique. Sa réaction est neutre. Par le chlorure ferrique en solution alcoolique, il donne une coloration verte ; par le même réactif en solution aqueuse, une coloration rouge carmin. Chauffé à 140° avec de l'acide chlorhydrique concentré, le cérulignol fournit du chlorure de méthyle et un corps cristallisé, fusible à 56°, ayant pour formule $C^9H^{12}O^2$.

Par l'action prolongée pendant deux jours de l'anhydride acétique bouillant, le cérulignol se transforme en un dérivé monoacétylé, $C^{10}H^{13}O^2(C^2H^3O)$; ce dernier corps est un liquide épais, presque incolore, bouillant à 265°, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique.

L'acide nitrique transforme le cérulignol en acide oxalique et nitrocérulignol $C^6H^{13}O^2(AzO^2)$; ce dérivé se présente en cristaux jaunes fusibles à 124°, solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool. D'après les faits qui précèdent, on peut envisager le cérulignol comme l'éther monométhylque d'un phénol diatomique, et lui donner la formule $C^9H^{10}(OCH^3)OH$.

AD. F.

1) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 188.

Sur la diortho-nitranthraquinone et la diortho-amidanthraquinone 1, IV, et de la préparation de l'anthrarufine ; par M. H. RÖMER (1).

Dans la préparation de l'o-nitranthraquinone par l'action de l'acide azotique sur la solution sulfurique d'anthraquinone, il se produit, en outre, un composé nitré très peu soluble dans l'alcool (t. 39, p. 238). Ce dérivé, aussi très peu soluble dans l'acide acétique, se dissout facilement dans la nitrobenzine bouillante, tandis que l'o-nitranthraquinone est déjà très soluble à froid dans le même liquide. On l'obtient ainsi facilement pur. L'analyse montre que c'est une *dinitranthraquinone* $C^{14}H^6(AzO^2)O^2$. Celle-ci cristallise dans la nitrobenzine en aiguilles ou en cristaux compactes jaunes. Elle cristallise aussi dans le xylène. On l'obtient presque exclusivement lorsqu'on double (10 parties au lieu de 4 parties, 5) la quantité d'acide azotique dans la préparation indiquée.

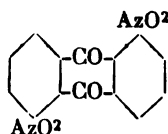
La dinitranthraquinone fond sans altération au delà de 300°, et se sublime en cristaux plumeux. Elle est insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme. Elle n'est que peu soluble dans l'acide sulfurique concentré et froid, avec une couleur jaune. La solution faite à 100° l'abandonne en longues aiguilles par le refroidissement. Si l'on chauffe plus fort, la solution produit, par l'addition d'eau, un précipité pourpre qui constitue une belle matière colorante, soluble en violet dans les alcalis. L'action de l'aniline bouillante donne naissance à un composé cristallisant dans l'alcool en aiguilles rouges, presque noires. La potasse bouillante est sans action sur le dérivé dinitré.

On connaît déjà deux dinitranthraquinones : celle de Fritzsche, désignée par E. Schmidt par la lettre α et fusible à 280° ; celle de MM. Boettger et Petersen, fusible à 256-260° et désignée par β . Elles sont très différentes de celle de l'auteur, et les différences se poursuivent dans les dérivés diamidés. L'auteur la désigne par les chiffres 1. IV (2) qui désignent les positions *ortho* dans

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 363

(2) Les chiffres arabes indiquent les positions dans un groupe benzique ; les chiffres romains les positions de l'autre groupe.

chacun des noyaux benziques. Cette constitution, représentée par le schéma



est justifiée par la transformation en *anthrarufine*, dont la constitution est établie (t. 33, p. 100, et t. 34, p. 305).

Diortho-amidanthraquinone 1, IV. — Le meilleur réducteur pour l'obtenir est le stannite de potassium. On ajoute ce réactif au dérivé dinitré en suspension dans l'eau. Il se produit une solution d'un bleu foncé, qui donne avec HCl un précipité pourpre ; ce précipité, non encore examiné, se redissout dans les alcalis avec une couleur bleue. Si l'on chauffe la solution bleue, en augmentant la proportion de stannite alcalin, elle se prend subitement en une bouillie d'aiguilles pourpres. C'est le dérivé diamidé $C^{14}H^6(AzH^2)O^2$. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique froid ; la solution faite à chaud et étendue d'un peu d'eau fournit des aiguilles rouges par le refroidissement.

La diorthoamidanthraquinone fond au delà de 300° et se sublime en aiguilles rouges à éclat métallique. Elle est très peu soluble dans l'eau, peu soluble, avec une couleur orangée, dans l'alcool, l'éther, etc. La solution dans HCl concentré est incolore et dépose par le refroidissement un sel blanc ; la solution dans HCl étendu est rouge et abandonne la diamide libre.

Traitée par l'anhydride acétique bouillant et l'acétate de sodium, elle donne le dérivé diacétylé $C^{14}H^6O^2(AzH.C^2H^3O)^2$ qui cristallise en prismes orangés, brillants, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, insolubles dans HCl qui le saponifie à chaud.

Transformation en anthrarufine. — La dioxyanthraquinone, qui se produit par l'action de l'acide nitreux sur la diorthoamidanthraquinone est identique avec l'anthrarufine. Pour préparer cette dernière, on dissout le dérivé diamidé dans SO^4H^2 , puis on étend la solution de deux à trois volumes d'eau, de manière à reprécipiter le produit. Après refroidissement, on ajoute du nitrite de potassium, jusqu'à production d'une solution limpide jaune. Après quelque temps, on étend d'eau et l'on fait bouillir pendant une heure. Il y a dégagement de gaz et dépôt de flocons d'un jaune foncé, presque entièrement solubles dans la potasse. On purifie le

produit en le précipitant par HCl de sa solution alcaline et le transformant en laque barytique qu'on décompose de nouveau par l'acide chlorhydrique. La laque barytique est insoluble et d'un rouge cramoisi, tandis que la combinaison barytique de l'érythroxyanthraquinone provenant du dérivé orthomononitré qui pourrait y être mélangée, est soluble dans l'eau. On obtient ainsi l'anthrarufine sous forme d'une poudre cristalline orangée, peu soluble dans l'alcool, et cristallisant dans l'acide acétique en cristaux dentelés brillants.

ED. W.

Sur une nouvelle classe de matières colorantes ;

par MM. E. BESTHORN et O. FISCHER (1).

MM. O. Fischer et Rudolph ont fait connaître un nouveau type de matières colorantes, représentée par la *flavaniline*, produite par déshydratation de l'acétanilide. Ils émettaient l'opinion, qui se trouve vérifiée, que ce composé est un dérivé quinolique (t. 33, p. 568).

FLAVOLINE. — La densité de vapeur confirme la formule $C^{16}H^{13}Az$. Son odeur est très faible à froid quand elle est pure. Chauffée vers 50° avec dix fois son poids d'acide azotique fumant, elle donne des dérivés nitrés précipitables par l'eau, parmi lesquels la mononitroflavoline qui, douée encore de propriétés basiques, est soluble dans HCl et précipitable par la potasse. C'est un corps jaune rougeâtre. Il donne, par réduction, l'*amido flavoline* qui est identique avec la flavaniline $C^{16}H^{12}(AzH^2)Az$.

FLAVÉNOL, $C^{16}H^{12}(OH)Az$. — Au lieu de précipiter par l'ammoniaque le produit de la réaction du nitrite de sodium sur le chlorhydrate de flavaniline, on traite la solution par l'acide chlorhydrique concentré. Le chlorhydrate de flavénol se dépose alors par le refroidissement en aiguilles incolores. Ce sel, ainsi que le sulfate, renferme de l'eau de cristallisation et jaunit à l'air. Les sels alcalins du flavénol sont jaunes et cristallisés en lamelles ou en tables ; ils possèdent un faible pouvoir tinctorial. Le sel de sodium est soluble dans l'eau, peu soluble dans la soude en excès. Le sel d'ammonium, soluble dans l'eau, se dépose en tables d'un jaune d'or lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque concentrée à la solution alcoolique de flavénol.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 68.

Acétyle-flavénol $C^{16}H^{12}AzO.C^2H^3O$. — Ce dérivé a déjà été signalé.

Oxydation du flavénol. — Lorsqu'on traite le flavénol, dissous dans la soude par six fois son poids de permanganate de potasse, on obtient un acide doué des caractères des acides amidés. Pour l'isoler, on neutralise par l'acide azotique, on précipite par l'azotate de plomb et on décompose le précipité plombique par H^2 . Le nouvel acide, très soluble dans l'eau, cristallise par la concentration en aiguilles jaunes. Il fond à 182° en dégageant tumultueusement de l'acide carbonique et en donnant à la distillation une huile à odeur de quinoline et qui paraît être une méthylquinoléine (lépidine). Cet acide serait donc un *acide lépidine-carbonique*. Le sel d'argent $C^{11}H^8AzO^2Ag$ est peu soluble dans l'eau froide, ainsi que les sels de baryum et de plomb. Le chloroplatinate $(C^{11}H^{10}AzO^2Cl)^2PtCl^4$ cristallise en tables d'un jaune d'or.

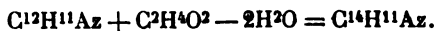
Acide picoline-tricarbonique. — Cet acide, qui s'obtient comme le précédent, mais en employant 6 parties de permanganate au lieu de 6, cristallise en aiguilles incolores $C^9H^7AzO^6 + 2H^2O$, qui perdent leur eau de cristallisation à 100° . Le sel d'argent $C^9H^4AzO^6Ag^3$ est un précipité gélatineux, devenant plus dense à l'ébullition. Les sels de Ca, Ba, Pb sont peu solubles. La solution de cet acide est colorée en brun par le sulfate ferreux. Chauffé, il se colore vers 190° et fond à $230-232^\circ$ avec dégagement de CO^2 , et production d'un sublimé blanc. Distillé avec de la chaux, il fournit un liquide doué de l'odeur des bases pyridiques.

La production de la flavaniline par l'acétanilide est sans doute précédée d'une transposition moléculaire produisant l'isomère de l'acétanilide, l'orthoamidacétophénone, $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup COCH^3 \\ \diagdown AzH^2 \end{smallmatrix}$. Celle-ci, par une condensation moléculaire résultant de l'élimination de $2H^2O$ fournit ensuite la flavaniline, qu'on doit envisager comme l'amidophényle-lépidine $C^6H^4 \begin{smallmatrix} C(CH^3)=CH \\ | \\ Az=C-C^6H^4Az(H^2) \end{smallmatrix}$. Dans le fait, en chauffant à 130° l'orthoamidacétophénone avec du chlorure de zinc, les auteurs ont pu obtenir de la flavaniline. En outre, ils ont observé à un certain moment de la réaction du chlorure de zinc sur l'acétanilide, la production d'un corps offrant les caractères de l'amidacétophénone.

La propionanilide fournit, comme l'acétanilide, une matière colorante jaune. La formanilide fournit un dérivé incolore bien

cristallisé. La glycérylanilide conduirait sans doute à une dihydroquinoline.

Diphénylamine et acide acétique cristallisable. — Ce mélange fournit, par l'action du chlorure de zinc, une base analogue à la flavaniline, dont le chlorhydrate cristallise bien et qui cristallise elle-même dans la ligroïne en cristaux tabulaires incolores, fusibles à 92-94°. Cette base a pour composition $C^{14}H^{11}Az$. Le chlorhydrate $C^{14}H^{11}AzHCl$, inaltérable par l'eau, cristallise en lamelles jaunes. Cette base n'appartient pas au type de la flavaniline et elle est formée d'après l'équation :



ED. W.

**Dérivés du pyrène ; par MM. G. GOLDSCHNIEDT
et WEGSCHEIDER (1).**

Lorsqu'on fait passer un courant rapide de chlore dans une solution chloroformique de pyrène, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il se dépose un magma de cristaux formés de plusieurs dérivés chlorés, que l'on parvient à séparer par cristallisation fractionnée dans l'alcool, le chloroforme et le xylène.

Le *monochloropyrène* $C^{16}H^9Cl$ se présente en longues aiguilles d'un jaune d'or, fusibles à 118-119°, très solubles dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine, le xylène, l'acétate d'éthyle, assez solubles dans l'alcool amylique et l'acide acétique chauds, insolubles dans l'eau. Il donne, avec l'acide sulfurique chaud, des solutions à fluorescence bleue ; l'acide nitrique, fumant et chaud, le colore en rouge, avec formation d'un dérivé nitré.

Le picrate de monochloropyrène, $C^{16}H^9Cl + C^6H^2(OH)(AzO^2)^3$ se présente en aiguilles fusibles à 177-178° ; il se décompose par l'action de l'eau chaude.

L'*α-dichloropyrène* $C^{16}H^8Cl^2$ forme des aiguilles d'un jaune de soufre, fusibles à 154-156°. Il est très soluble dans le sulfure de carbone, l'éther, le chloroforme, la benzine, le xylène, l'éther de pétrole, l'acétate d'éthyle, assez soluble dans l'alcool chaud, insoluble dans l'eau. Il ne forme pas de combinaison cristallisée avec l'acide picrique.

Le *β-dichloropyrène* fond à 194-196° ; il est moins soluble dans les divers réactifs que son isomère.

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 237.

Le *trichloropyrène* $C^{16}H^7Cl^3$ est en aiguilles blanches fusibles à 256-257°. Il est assez soluble dans le xylène, la benzine et le sulfure de carbone chauds, peu soluble dans le chloroforme et l'alcool méthylique, moins soluble encore dans l'éther, l'acide acétique et l'acétate d'éthyle, insoluble dans l'eau. L'acide sulfurique chaud ne le dissout que difficilement.

Le *tétrachloropyrène* $C^{16}H^6Cl^4$ se présente en longues aiguilles soyeuses, légèrement verdâtres, fusibles au-dessus de 330° ; il est très soluble dans le xylène chaud, assez soluble dans la benzine chaude, peu soluble dans le sulfure de carbone, le chloroforme, l'acide acétique, l'acétate d'éthyle, presque insoluble dans les alcools méthylique, éthylique et amylique, et dans l'éther.

Acide pyrène-disulfonique $C^{16}H^8(SO^3H)^2$. — On chauffe au bain-marie du pyrène finement pulvérisé avec de l'acide sulfurique concentré ; on verse ensuite le produit dans l'eau, on sature à chaud par le carbonate de plomb, et on filtre chaud ; le sel plombique se dépose par le refroidissement : en décomposant ce sel par H^2S , on obtient l'acide sous la forme d'un liquide sirupeux et déliquescent.

Les sels de *potassium* $C^{16}H^8(SO^3K)^2 + 2\frac{1}{2}aq.$; de *baryum* $C^{16}H^8(SO^3)^2Ba + 3\frac{1}{2}aq.$, de *calcium* $C^{16}H^8(SO^3)^2Ca + 2aq.$, s'obtiennent en saturant l'acide par les carbonates correspondants.

La fusion de l'acide pyrène-disulfonique avec de la potasse caustique n'a pas fourni de résultats nets. Pourtant, si l'on arrête l'opération avant que la réaction soit complète, on parvient à isoler du pyrène-monosulfonate de potassium $C^{16}H^9SO^3K + H^2O$ cristallisé en aiguilles microscopiques.

Monocyanopyrène $C^{16}H^9.CAz.$ — Lorsqu'on soumet à la distillation sèche un mélange de pyrènedisulfonite de potassium et de cyanure ou de ferrocyanure de potassium, il passe un liquide qui cristallise dans le récipient et qui est formé de pyrène, de monocyanopyrène et de dicyanopyrène. On parvient à séparer ces trois corps les uns des autres par cristallisation fractionnée dans la benzine et l'éther de pétrole.

Le monocyanopyrène cristallise en fines aiguilles blanches, fusibles à 149-150° ; il est très soluble dans le chloroforme et dans la benzine, et assez soluble dans la plupart des dissolvants neutres ; ses solutions présentent une fluorescence verte. Il forme avec l'acide picrique une combinaison qui cristallise en aiguilles rouge brique, fusibles à 133-134°, et ayant pour formule

$2C^{16}H^9CAz + C^6H^3(OH)(AzO^2)^3$: cette combinaison est instable.

Le dicyanopyrène $C^{16}H^8(CAz)^2$ est une poudre cristalline jaune, fusible au-dessus de 300° , dont les solutions présentent une fluorescence verte très marquée.

Acide pyrène-monocarbonique $C^{16}H^9.CO^2H$. — Ce corps prend naissance lorsqu'on fond avec de la potasse caustique le mono ou le dicyanopyrène : la solution alcaline est précipitée par l'acide sulfurique, et le produit purifié par cristallisation dans l'alcool étheré et par sublimation. L'acide pyrène-monocarbonique se présente en longues aiguilles fusibles à 267° ; par distillation sur la chaux, il perd CO^2 et régénère du pyrène.

Les sels de *baryum* $(C^{17}H^9O^2)^2Ba + 2\frac{1}{2}H^2O$, et de *calcium* $(C^{17}H^9O^2)^2Ca + H^2O$ cristallisent en aiguilles prismatiques.

AD. P.

Sur quelques dérivés de l'acide opianique ;
par M. R. WEGSCHEIDER (1)

Lorsqu'on maintient l'acide opianique pendant six heures à $180-190^\circ$, il se transforme en une masse vitreuse, qui, traitée par l'alcool bouillant, lui abandonne un corps cristallisé en aiguilles blanches fusibles à $225-227^\circ$. Ce corps, auquel l'auteur donne le nom de *triopianide* a pour formule $C^{30}H^{28}O^{14}$; il a pris naissance par la condensation de 3 molécules d'acide opianique avec élimination d'une molécule d'eau.

Le triopianide est très soluble dans l'acétate d'éthyle, le chloroforme, l'acide acétique, la benzine, l'alcool amylique chaud, peu soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau froide et les alcalis.

Par fusion avec la potasse caustique, il donne de la méconine et de l'acide hémipinique ; par l'ébullition avec une lessive concentrée de potasse, il régénère l'acide opianique ; par l'action du brome, il fournit de l'acide bromopianique ; un mélange d'acides nitrique et sulfurique le transforme en acide nitropianique.

AD. P.

Sur l'hématoxyline et l'hématéine ; par MM. E. ERDMANN
et G. SCHULTZ (2).

Pour retirer l'hématoxyline des croûtes cristallines qui se déposent à la longue de l'extrait de bois de campêche, on épuise celles-

(1) *Monatshefte für Chemie* t. 4, p. 262.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 216, p. 232 à 240.

ci par l'éther, (on distille l'éther et on traite l'extrait sirupeux par l'eau bouillante ; l'hématoxyline cristallise du jour au lendemain. Elle cristallise de ses solutions étendues en aiguilles creuses, renfermant $3\text{H}_2\text{O}$; de sa solution concentrée en cristaux tubulaires orthorhombiques, avec une molécule H_2O . La présence de l'acide sulfureux paraît faciliter la production de ces derniers cristaux. Les eaux-mères de l'hématoxyline fournissent parfois des lamelles brillantes d'hématéine.

Le dérivé acétylé décrit par M. Reim (t. 16, p. 166), fond à $165-166^\circ$; sa solution alcoolique n'est pas colorée par le chlorure ferrique ; il ne renferme donc plus de groupe OH. Mais le dosage direct de l'acétyle par sa purification, conduit pour ce composé à la formule $\text{C}^{10}\text{H}^9\text{O}^6(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^3$ et non à celle du dérivé hexacétylé. L'hématoxyline, d'après cela, ne renfermerait que cinq groupes oxhydryle.

L'hématéine résulte de l'oxydation à l'air de l'hématoxyline en solution ammoniacale. Celle-ci doit offrir une grande surface, et rester constamment ammoniacale. Après plusieurs jours, on fait bouillir la solution et on la neutralise par l'acide acétique. L'hématéine, pour laquelle les auteurs confirment la formule $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^6$, se précipite en paillettes brillantes. Elle ne renferme pas d'azote. Elle est peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, qui l'abandonne en petites aiguilles d'un rouge foncé. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré fournit par l'addition d'eau un précipité orange qui se redissout à chaud et qui cristallise à aiguilles par le refroidissement. L'hématéine se dissout dans l'acide sulfureux ou les bisulfites en donnant des produits d'addition incolores ; mais elle n'est pas ramenée à l'état d'hématoxyline, pas plus que par les agents réducteurs.

Le composé que M. Reim a obtenu en oxydant l'hématoxyline par l'acide azotique présente la composition de l'hématéine, mais en est bien différent. Il régénère en effet l'hématoxyline par l'action de l'acide sulfureux. En outre, il donne par l'action du chlorure d'acétyle un dérivé acétylé, cristallisable dans l'alcool en petites aiguilles blanches fusibles à $216-219^\circ$. Quant à l'hématéine proprement dite, elle ne fournit pas de semblable dérivé.

L'acide iodhydrique concentré agit sur l'hématoxyline en donnant un produit rouge qui n'a pu être étudié ; sous pression, il se produit en outre des carbures d'hydrogène. L'ammoniaque concentré, sous pression, fournit un produit offrant les caractères de l'amidophénol.

La distillation sèche de l'hématoxyline forme de la résorcine et du pyrogallol, comme l'a déjà observé M. R. Mayer. La fusion avec la potasse fournit, en outre, de l'acide formique. ED. W.

Sur la laserpitine; par M. R. KULZ (1).

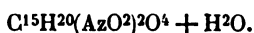
L'auteur a préparé la laserpitine d'après le procédé de Feldmann (voy. t. 5, p. 457), en substituant seulement l'éther de pétrole à l'alcool à 80 0/0.

La laserpitine a pour formule $C^{15}H^{22}O^4$ et non $C^{24}H^{36}O^7$; elle fond à 118° et non à 114° ; elle cristallise dans le système clinorhombique. Ses propriétés sont d'ailleurs celles qu'a indiquées Feldmann.

Lorsqu'on dissout la laserpitine dans l'acide acétique cristallisable, on obtient, par la concentration du liquide, des aiguilles soyeuses ayant pour formule $C^{15}H^{22}O^4.C^2H^4O^2$. Cette combinaison moléculaire est instable et perd de l'acide acétique à l'air.

On obtient une *monoacétyl-laserpitine* $C^{15}H^{21}(C^2H^3O)O^4$ en chauffant pendant une demi-heure la laserpitine avec de l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium; on précipite ensuite par l'eau, et on fait cristalliser dans l'acide acétique. Ce corps se présente en aiguilles courtes et épaisses, fusibles à 113° , insolubles dans l'eau, solubles dans l'acide acétique, l'alcool, l'éther, le chloroforme.

En dissolvant la laserpitine dans l'acide nitrique fumant, en ayant soin de refroidir, puis en précipitant par l'eau, on obtient un précipité amorphe, fusible vers 115° , inodore et insipide, insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique, et ayant pour formule



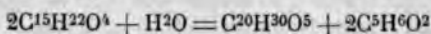
Lorsqu'on ajoute du brome à une solution chloroformique de laserpitine, on obtient, par l'évaporation, des aiguilles fusibles vers 90° , insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique, et qui peuvent être un mélange des deux composés $C^{15}H^{20}Br^2O^4$ et $C^{15}H^{19}Br^3O^4$.

La laserpitine est dédoublée par l'acide chlorhydrique bouillant en acide méthylcrotonique et en laserol; par l'acide sulfurique au $\frac{1}{2}$, bouillant, en acide angélique et laserol; ce dernier dédou-

(1) *Archiv. der Pharmacie* (2) t. 32, p. 161.

blement s'effectue également par l'action de la potasse en solution alcoolique chaude ; la fusion potassique donne du laserol et de l'acide méthylcrotonique. L'ébullition avec l'acide nitrique dilué ne fournit que de l'acide oxalique et de l'acide carbonique.

Le laserol est une résine insoluble dans l'eau et les acides faibles, soluble dans les alcalis, l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique cristallisable. Sa formule est $C^{20}H^{30}O^5$. Il prend naissance suivant l'équation :



AD. F.

Note préliminaire sur l'action du dibromonaphtol sur les amines ; par M. R. MELDOLA (1).

Le dibromonaphtol, obtenu en bromant l' α naphtol, agit comme un oxydant puissant quand on le chauffe avec certaines amines. Ainsi, quand on fond pendant quelque temps du dibromonaphtol avec de la diphenylamine, on obtient une grande quantité de bleu de diphenylamine. Le produit de condensation de la benzaldéhyde et de la diphenylamine (diphenyl-diamido-triphenyl-méthane) est instantanément converti en vert de diphenylamine (viridine). Quand on dissout du dibromo- α -naphtol dans l'aniline et qu'on chauffe à 140° pendant environ 30 minutes, il se développe une belle couleur orangée et en diluant avec de l'alcool il se sépare une substance basique cristallisant en aiguilles orangées. La paratoluidine et la β -naphtylamine donnent des bases analogues. Ces bases se dissolvent dans les acides chauds et dilués en donnant une belle couleur pourpre. Les sels sont bien caractérisés. Les sels doubles avec le chlorure de platine, le chlorure de zinc, sont cristallins et de couleur bronzée. L'auteur a obtenu une foule d'autres réactions colorées au moyen des dérivés halogénés des phénols. Il se propose de continuer ses recherches sur les bases résultant de l'action du dibromo- α -naphtol sur l'aniline, la paratoluidine et la β -naphtylamine et d'autres monamines primaires aromatiques.

X. R.

Sur le caféine et ses sels ; par M. H. BIEDERMANN (2).

L'auteur décrit en détail les sels de caféine qu'il a déjà précédemment étudiés (voy. t. 36, p. 632) en commun avec M. Schmidt,

(1) *Chemical News*, t. 47, p. 27.

(2) *Archiv. der Pharmacie* (2), t. 34, p. 175.

et indique en outre les propriétés de quelques sels nouveaux.

Le *chloraurate de caféine* $C^8H^{10}Az^4O^2HCl.AuCl^3+2H^2O$ cristallise en lamelles d'un jaune d'or; il se décompose partiellement par le lavage à l'eau ou à l'alcool.

Le *chloroplatinate* $(C^8H^{10}Az^4O^2HCl)^2PtCl^4$ possède toutes les propriétés indiquées par Stenhouse et par Nicholson.

Le *formiate* cristallise, mais il est tellement instable qu'on n'a pu l'analyser exactement.

Le *valérianate* $C^8H^{10}Az^4O^2.C^3H^{10}O^2$ est en fines aiguilles douées d'un éclat gras; il se décompose en perdant de l'acide valérianique par l'action de l'eau, de l'alcool ou de l'éther à froid.

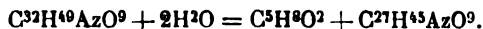
AD. F.

Étude sur la vératrine officinale; par M. E. BOSETTI (1).

La vératrine officinale est un mélange de deux alcaloïdes isomères, la *vératrine* et la *vératridine*.

La *vératrine* présente toutes les propriétés de la *vératrine cristallisée* de Schmidt et Köppen (t. 37, p. 315), si ce n'est que son chloraurate paraît renfermer deux molécules d'eau de cristallisation. Quant à la formule de cet alcaloïde, les analyses conduisent plutôt à la formule $C^{32}H^{49}AzO^9$ qu'à la formule $C^{32}H^{50}AzO^9$ proposée par les deux auteurs précédents.

La vératrine est l'alcaloïde appelé *cévidine* par Wright et Luff (t. 34, p. 61). Il se dédouble par la baryte au bain-marie, non pas en acide méthylcrotonique et cévine, ainsi que l'ont indiqué Wright et Luff, mais bien en acide angélique et *cévidine*, d'après l'équation

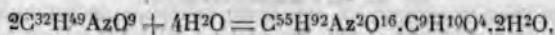


La *cévidine* $C^{27}H^{45}AzO^9$, est une poudre amorphe, d'un blanc jaunâtre, fusible à 182-185°, plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude, très soluble dans le chloroforme et l'alcool amylique, peu soluble dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, l'éther de pétrole. Ses sels, chlorhydrate, sulfate, nitrate, acétate, angélate, sont amorphes.

La *vératridine* $C^{32}H^{49}AzO^9$ n'est autre que la *vératrine soluble* de Schmidt et Köppen : elle fond à 150-155°. Son chlorhydrate et son sulfate sont amorphes. Ses solutions aqueuses, soumises à

(1) *Archiv. der Pharmacie*, (2) 1, 34 p. 31.

l'ébullition, noircissent et se transforment en *véatrate de véatroïne*, fusible à 166-170°, suivant l'équation



Ce sel est décomposé à froid par l'acide sulfurique dilué en acide vératique et véatroïne.

La *véatroïne* $C^{33}H^{92}Az^2O^{16}$ est une poudre amorphe, d'un blanc jaunâtre, fusible à 143-148°. Elle est peu soluble dans l'eau, très soluble dans le chloroforme, l'éther de pétrole, l'alcool amylique, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone. Ses sels, chlorhydrate, sulfate, nitrate, acétate, sont amorphes.

Quant à la *véatrine amorphe* de Schmidt et Köppen, c'est une poudre jaune foncé, fusible à 147-152° qui est constituée par un mélange de *véatrine* et de *véatridine*. AD. F.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur une nouvelle méthode de dosage du soufre dans le gaz de l'éclairage; par M. O. KNUBLAUCH (1).

Cette méthode est une modification du procédé de Valentin qui consiste à brûler le gaz par un excès d'air dans un tube de platine et à absorber par du carbonate de potassium solide l'acide sulfurique formé. L'auteur effectue la combustion dans un tube en verre de Bohême contenant une petite quantité d'asbeste platiné (environ 1^{er}) et condense l'acide sulfurique et la petite quantité de gaz sulfureux formé dans une solution étendue de carbonate de potassium contenue dans des appareils d'absorption appropriés. L'acide sulfureux est ensuite oxydé par le permanganate de potassium et le liquide est précipité par le chlorure de baryum. La quantité de sulfate barytique trouvé permet de calculer la proportion du sulfure de carbone du gaz. 20 à 40 litres de gaz suffisent pour une détermination et il faut employer de 6 à 7 volumes d'air pour effectuer la combustion. Le gaz de Cologne a ainsi accusé de 11,80 à 12,54 volumes de vapeur de sulfure de carbone pour 100,000 volumes. — On trouvera dans le mémoire un dessin de l'appareil employé et la description détaillée des précautions à observer. A. H.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 22, p. 225 à 252.

Sur la détermination du potassium à l'état de chloroplatinate;
par **M. R. FRESSENIUS** (1).

D'après le poids atomique du platine (194.46) récemment déterminé par Seubert (t. 20, p. 437) 100^{gr} de chloroplatinate de potassium renferment 30^{gr},69.7 de chlorure de potassium.

Or l'auteur montre, par un examen critique des données qui existent dans la science et par des expériences nouvelles, que ce chiffre appliqué au calcul dans les dosages du potassium fournit des résultats trop élevés. Le facteur 30,56 autrefois adopté par l'auteur doit être maintenu dans la pratique. Non pas que l'auteur mette en doute l'exactitude du poids atomique 194.46, mais à cause de ce fait bien connu que le chloroplatinate de potassium contient de l'eau d'interposition qui est retenue très opiniâtrement; même au bout d'une dessiccation continuée pendant 20 à 30 heures à 130°, cette eau n'est pas chassée en totalité. Des expériences ultérieures montreront si l'emploi d'une température plus élevée n'abrégierait pas cette opération, sans altérer le sel.

A. H.

Sur la séparation de petites quantités de nickel du cobalt;
par **M. A. JORISSEN** (2).

Le procédé de séparation est fondé sur le fait connu que l'hydrate nickeliqne est réduit et dissous beaucoup plus facilement par le cyanure de potassium que l'hydrate cobaltique. La solution contenant les deux métaux est précipitée par un excès de soude, puis additionnée d'une quantité de brome suffisante pour que les métaux soient transformés entièrement en hydrates de sesquioxides; sans filtrer on ajoute alors au liquide 1 à 2^{cc} d'une solution de cyanure de potassium, on agite à froid, on filtre et l'on évapore le liquide après addition d'eau régale. Le résidu offre les réactions des sels de nickel. — Lorsque le nickel se trouve en grand excès par rapport au cobalt, la séparation est moins nette et une partie de l'oxyde cobaltique se dissout.

A. H.

Recherche du cadmium en présence du cuivre;
par **M. A. ORLOWSKI** (3).

I. La solution bleue contenant les deux métaux, obtenue après

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 21, p. 234.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 21, p. 208.

(3) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 21, p. 214.

séparation de l'hydrate bismuthique dans la marche systématique de l'analyse, est acidulée par l'acide chlorhydrique, décolorée par le chlorure stanneux et additionnée de soufre récemment précipité en suspension dans l'eau (*Schwefelmilch*, lait de soufre). Par l'ébullition, tout le cuivre se précipite alors à l'état de sulfure cuivreux; le liquide filtré est débarrassé d'étain par un excès d'ammoniaque et le cadmium est recherché par l'hydrogène sulfuré dans le liquide filtré une deuxième fois.

II. La solution acidulée par l'acide chlorhydrique est additionnée d'hyposulfite de sodium et le liquide est porté à l'ébullition jusqu'à ce que le précipité formé, jaune d'abord, soit devenu d'un brun foncé. Comme précédemment le cuivre est précipité sous forme de sous-sulfure et le cadmium reste en dissolution. — Ce dernier procédé de séparation avait déjà été décrit par G. Vortmann (1).

A. H.

Recherche de l'oxyde cuivreux en présence d'oxyde cuivrique ou d'autres oxydes métalliques; par M. A. ORLOWSKI (2).

Le soufre ayant la propriété de précipiter aisément le cuivre à l'état de sous-sulfure d'une solution chlorhydrique d'un sel cuivreux, tandis qu'il est sans action sur les sels cuivriques et d'autres sels métalliques, cette réaction peut servir à la recherche des composés cuivreux. Il suffit de faire bouillir la solution acidulée par l'acide chlorhydrique et additionnée de quelques gouttes de lait de soufre; une coloration noire indiquera un sel cuivreux. Si pour une raison quelconque le liquide ne peut être chauffé, on introduit un fragment de soufre dans la solution acide et l'on abandonne le tout pendant 10 à 12 heures.

En présence d'un sel cuivreux il se produira un enduit noir ou brun, ou simplement des taches noires à la surface du fragment.

A. H.

Sur la préparation de l'acide normal.

I. O. KNUBLAUCH (3) propose, pour fixer le titre d'un acide étendu, d'employer le sulfate d'ammonium, sel facile à purifier et de composition constante. Une quantité pesée de ce sel est distillée avec de la potasse dans un des appareils usités pour la distillation (l'auteur en décrit un spécial) et l'ammoniaque dégagée

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 20, p. 416.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 21, p. 215

(3) *Zeitsch. für analyt. Chemie*, t. 21, p. 165.

est recueillie dans un volume connu de l'acide en question; l'excès d'acide est déterminé par une liqueur alcaline et l'on possède alors tous les éléments pour calculer de combien d'eau il faut étendre l'acide pour le ramener à un titre déterminé.

II. M. RICHTER (1) recommande, pour atteindre le même but, d'employer le dichromate de potassium, sel anhydre inaltérable et d'une purification très facile. Une quantité connue de ce sel est neutralisée par une liqueur alcaline (KOH, Na OH ou AzH_3) dont on connaît le rapport avec l'acide à titrer; la phthaléine du phénol sert d'indicateur; mais ni le tournesol ni le curcuma ne peuvent être employés. Le chromate neutre de potassium se comporte avec la phthaléine comme un sel neutre, *parfaitement neutre*, savoir qu'il ne la teinte aucunement en violet, et si le curcuma est bruni par ce sel ou le tournesol ramené au bleu, il ne faut pas attribuer ces changements de coloration à l'alcalinité du sel, mais bien à l'action oxydante exercée sur ces matières colorantes; telle est du moins l'opinion de l'auteur.

Ces faits peuvent du reste être mis à profit pour apprécier la teneur réelle d'un dichromate commercial; il suffira de déterminer la quantité d'alcali qu'il exige pour sa neutralisation. Les produits commerciaux, en effet, contiennent d'ordinaire comme impuretés des sels neutres.

A. H.

Sur la dilatation par la chaleur des liqueurs titrées les plus importantes; par M. A. SCHULZE (2).

On trouvera dans ce mémoire des tables indiquant le *volume absolu* de 16 liqueurs titrées, calculé pour tous les degrés de 1 à 30° et rapporté au volume à 0° pris comme unité. L'auteur a calculé en outre une table qui indique directement en millièmes de centimètres cubes la correction à apporter par chaque centimètre cube, de liqueur employée, suivant que l'on opère au-dessus ou au-dessous de la température normale de 17°,5. Dans la pratique courante, ces corrections sont de bien faible importance à moins que l'on n'opère à des températures extrêmes.

A. H.

Nouveau réactif de l'acide azoteux; par M. A. JORISSEN (3).

Max Vogel a observé qu'une solution de fuchsine traitée par

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 21, p. 204 et 205.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 21, p. 167.

(3) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 21, p. 310.

l'acide azoteux se colore successivement en violet, bleu, vert foncé, vert-jaune, jaune. Cette réaction est très sensible et peut servir à la recherche de l'acide azoteux. L'auteur emploie une solution de 0^{cs},01 de fuchsine dans 100^{cs} d'acide acétique cristallisable, et ajoute à 2^{cs} de ce réactif le liquide contenant l'acide azoteux, la réaction est surtout belle en présence d'acide acétique concentré; voilà pourquoi il ne faut ajouter que quelques gouttes du liquide, et au besoin le concentrer préalablement par l'évaporation après addition d'un alcali, ou par la distillation; on sait que l'acide azoteux mis en liberté passe à la distillation avec les premières gouttes d'eau.

Les nitrates ne donnent pas cette réaction; les acides minéraux font virer la teinte de la fuchsine en jaune, mais une addition d'eau ramène la couleur primitive.

A. H.

Appareil pour déterminer le point d'inflammation du pétrole;
par M. O. LIEBERMANN (1).

L'appareil qui est en verre, se compose d'un tube vertical large de 15 à 20 millimètres, haut de 100 millimètres, ouvert à sa partie supérieure et se continuant en bas par un tube étroit qui ne tarde pas à se courber et à se diriger vers le haut sous un angle de plus de 45°; ce dernier tube est renflé en forme de boule en un ou deux endroits et porte à son bout une poire en caoutchouc munie d'un trou. On introduit dans la branche verticale de l'appareil le pétrole à essayer, jusqu'à un trait marqué d'avance, on y plonge un thermomètre et l'on chauffe graduellement tout l'appareil dans un bain-marie ou un bain d'air. De temps en temps, on fait alors passer au travers de la couche de pétrole quelques bulles d'air, ce qui est facile à réaliser en comprimant la poire de caoutchouc, et l'on essaie d'enflammer, au bout de la branche verticale, les vapeurs que ces bulles ont entraînées.

L'apparition d'une flamme bleue traversant cette branche indique que le pétrole émet en quantité suffisante des vapeurs et la température indiquée par le thermomètre sera le point d'inflammation. Les résultats de plusieurs expériences institués avec un même pétrole ne diffèrent pas plus qu'un demi-degré.

Dans un second mémoire, l'auteur s'occupe de l'échauffement du pétrole dans le réservoir en verre des lampes à pétrole les

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 34, p. 221 et 220.

plus usitées. L'expérience lui a montré que les couches supérieures du pétrole peuvent se surchauffer de 2 à 9° par rapport à la température ambiante. En s'appuyant sur ces chiffres et tenant compte en outre de la température maxima des diverses localités de l'Europe, il déclare qu'un pétrole ne s'enflammant qu'au-dessus de 60° peut être employé partout en Europe. Dans nos climats, cette limite peut être notablement abaissée ; et en effet les pétroles commerciaux sont loin de répondre à cette condition.

A. H.

Permanganate de potassium et acide chromique, comme moyens d'absorption de l'oxyde azotique ; par M. C. BEHNER (1).

Pour doser les acides amidés dans des matières végétales, R. Sachse et W. Kormann les décomposent par l'acide azoteux et mesurent l'azote dégagé (2) ; cet azote renferme toujours un certain volume d'oxyde azotique dont on l'a débarrassé jusqu'ici par une solution de sulfate ferreux, ou par addition ménagée d'oxygène pur.

L'auteur propose d'employer à cet effet des solutions de permanganate potassique ou d'acide chromique qui oxydent aisément l'oxyde azotique. Le permanganate est employé de préférence en solution saturée contenant de la potasse libre, ce qui permet d'absorber en une seule opération le gaz carbonique et l'oxyde azotique ; la chaleur favorise cette absorption. L'acide chromique sert en solution dans l'acide azotique étendu (50^{es} d'acide chromique pour 100^{es} d'acide). Cette solution possède un pouvoir absorbant beaucoup plus grand que le permanganate ; par centimètre cube, elle peut transformer en acide azotique, plus de 72^{es} d'oxyde azotique.

A. H.

Décomposition de l'oxyde azoteux et d'un mélange d'oxyde azoteux et d'oxyde azotique par la chaleur rouge ;
par M. A. WAGNER (3).

I. *Oxyde azoteux*. — Ce gaz est complètement détruit lorsqu'on le fait passer, en excluant l'air, sur un mélange d'oxyde de chrome et de carbonate sodique chauffé au rouge ; le volume de l'azote formé ou la quantité d'oxyde de chrome qui passe à

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 24, p. 212.

(2) *Zeitsch. für anal. Chem.* t. 14, p. 380.

(3) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 21, p. 374.

l'état de chromate de sodium peuvent servir tous deux à l'appréciation de l'oxyde azoteux. 1^{er} de ce gaz fournit en effet 1^{er} d'azote et oxyde 2^{mer}, 286 d'oxyde de chrome. — La chaleur seule ne décompose que très incomplètement l'oxyde azoteux ; en le faisant passer au travers d'un tube rempli de pierre ponce et chauffé au rouge, on n'en a décomposé que 28 0/0.

II. *Mélange des oxydes azoteux et azotique.* — L'oxyde azotique étant sans action sur le mélange d'oxyde de chrome et de carbonate de sodium (expériences anciennes de l'auteur confirmées par M. Eder), il était intéressant de rechercher comment se comporterait un mélange de ce gaz et d'oxyde azoteux.

L'expérience a montré que l'oxyde azoteux se détruit complètement et amène la destruction simultanée d'un égal volume d'oxyde azotique, selon l'équation $Az^2O + AzO = Az^3 + O^2$. Comme précédemment cette décomposition n'a lieu nettement que sous l'action du mélange chromique. La chaleur seule ne suffit pas.

Ces faits peuvent être mis à profit pour déterminer l'oxyde azoteux dans un mélange contenant de l'air ou de l'oxygène. On introduit dans le mélange, sur le mercure, quelques gouttes de lessive de potasse, puis de l'oxyde azotique tant que l'on observe la production de vapeurs rouges, et l'on ajoute enfin un excès de ce gaz. Le mélange gazeux est alors dirigé sur l'oxyde de chrome mélangé de carbonate sodique et la quantité d'oxyde de chrome transformé en chromate indiquera la quantité d'oxygène fixée, dont la moitié proviendra de l'oxyde azoteux. A. H.

Méthode d'analyse de la moutarde;

par MM. A. R. LEEDS et E. EVERHART (1).

Hassall, dans son livre *Food, its adulterations and the methods for their detection*, London 1876, avait décrit un procédé d'analyse de la moutarde dans lequel la proportion de certains principes immédiats était calculée d'après la teneur en soufre et la quantité de thiosinamine que la moutarde peut fournir. Les auteurs au contraire se sont efforcés de doser directement ces principes immédiats. Voici la méthode suivie :

L'humidité et les cendres sont déterminées comme d'habitude. La moutarde desséchée à 105° est ensuite épuisée par l'éther qui

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 21, p. 389.

dissout l'huile, puis par l'alcool bouillant étendu de son poids d'eau, qui s'empare du myronate de potassium et du sulfocyanate de sinapine et laisse un résidu de myrosine, de cellulose et de matières minérales. La liqueur alcoolique est évaporée dans une capsule de platine tarée, le résidu séché à 105° et pesé ; par la calcination on détruit alors la matière organique et l'on pèse de nouveau ; le sulfate de potassium qui forme le résidu permet de calculer la proportion de myronate de potassium, et par différence on connaît en même temps la proportion de sulfocyanate de sinapine.

La partie insoluble dans l'alcool est évaporée à l'air pour volatiliser l'alcool, puis mise à digérer avec une solution de carbonate sodique à 1/2 0/0 ; la myrosine entre en dissolution et, après un deuxième traitement semblable, le résidu est formé de celluloses contenant des cendres. Quant à la myrosine, on neutralise approximativement par l'acide chlorhydrique la liqueur qui la renferme, on la précipite ensuite par le sulfate de cuivre en ayant soin de neutraliser exactement à la fin la liqueur par la soude. Le précipité vert est recueilli sur un filtre taré, séché à 110° et pesé ; on détermine ensuite par incinération la proportion des matières minérales qu'il renferme et l'on trouve par différence la quantité de myrosine. Voici, à titre de document, la composition d'une farine de moutarde brune fabriquée à New-York, déterminée d'après cette méthode (moyenne de trois analyses très concordantes) :

Humidité	6,83
Myronate de potassium	0,65
Sulfocyanate de sinapine	11,12
Myrosine	28,48
Huile	29,21
Cellulose (par différence)	19,95
Cendres	3,76
	100,00

A. H.

Faits pour servir à l'analyse du beurre; par M. J. MUNIER(1).

L'auteur a soumis à l'analyse pendant tous les mois de l'année du beurre pur provenant des fermes des environs d'Amsterdam. L'analyse a été faite d'après la méthode de Reichert (t. 22,

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 21, p. 394.

p. 377) c'est-à-dire que l'on a déterminé le nombre de centimètres cubes de la solution normale de soude étendue de 9 volumes d'eau (solution $\frac{1}{10}$ normale). Tout d'abord les résultats sont presque tous notablement inférieurs au chiffre moyen de $13^{\circ} 97$ fixé par Reichert; et d'autre part ils varient avec le mois. Le minimum 10° correspond aux mois de décembre et janvier; dès février on constate une notable augmentation qui atteint vers juillet un maximum ($13,5$ à $14,1$). La nourriture peut exercer une grande influence sur la composition du beurre, mais les variations signalées par l'auteur sont principalement sous la dépendance d'une autre condition; l'augmentation des acides volatils coïncide avec le commencement de la période de lactation, et la diminution avec son déclin.

Ces faits viennent encore compliquer l'analyse déjà si difficile des beurres. Le chiffre choisi comme moyenne doit varier suivant les époques de l'année à laquelle le beurre a été fabriqué. L'auteur propose les chiffres suivants: d'août à octobre 11° ; d'octobre à mars 10° ; de mars à mai $12^{\circ} 1$; de mai à août $12^{\circ} 4$ d'alcool $\frac{1}{10}$ normal.

Tables pour trouver rapidement dans la méthode par distillation, la teneur centésimale en alcool d'un liquide spiritueux cette teneur étant exprimée en poids; par M. G. DAHM (1).

On a l'habitude d'exprimer en centièmes volumétriques la quantité d'alcool contenu dans un liquide fermenté, tandis que tous les autres principes sont indiqués en poids. Cette coutume, qui n'est pas rationnelle, s'explique par cette circonstance que les centièmes pondéraux ne peuvent pas être déduits directement de la densité du liquide distillé, la densité du liquide spiritueux primitif n'étant pas égale à l'unité. En effet si P représente les centièmes pondéraux du liquide distillé, d sa densité et D la densité du liquide spiritueux, la teneur procentésimale en poids de ce dernier est donnée par la formule $x = \frac{Pd.}{D.}$

Pour éviter ce calcul, il faut trois tables, disposées comme les tables de logarithmes, dont l'usage successif fournit x . L'auteur a calculé ces tables en prenant comme base la table de Hehner relative à la teneur en poids de l'alcool étendu; elles s'appliquent

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 21, p. 485.

à des liquides spiritueux dont la densité varie entre 0.97 et 1.25, et contenant de 0 à 20 0/0 d'alcool.

Les tables occupent, dans l'original, huit pages d'impression, étendue considérable qui nous empêche de les reproduire, mais nous avons cru devoir les signaler.

A. H.

Brevets anglais.

N° 2703. — *Traitement de la célestine (sulfate de strontiane) pour la fabrication de la strontiane caustique et du carbonate de strontiane.* — M. J. BOLTON, 19, Grosvenor gardens (Middlesex). — 9 juin 1882. — On réduit le sulfate en poudre fine et après l'avoir mélangé à du charbon (16 parties de sulfate pour 3 de charbon) on calcine pour obtenir du sulfure. On traite le produit de la calcination par l'eau chaude. Il se fait une décomposition partielle qui donne lieu à la formation d'une certaine quantité de strontiane caustique et de polysulfure de strontium. Ces deux corps sont solubles dans l'eau chaude, mais, par refroidissement, une partie du premier cristallise et peut être séparée. On fait arriver dans la liqueur de l'acide carbonique; une portion du sulfure est transformée en carbonate. Enfin on précipite le restant de la strontiane en ajoutant du carbonate d'ammoniaque ou en faisant passer de l'ammoniaque et de l'acide carbonique.

Quand on ne tient pas à obtenir de la strontiane caustique, on peut traiter directement les sulfures par l'acide carbonique et le carbonate d'ammoniaque. On peut même éviter la calcination. Pour cela, on fait une pâte avec le sulfate et de l'eau et on fait arriver en même temps sur le mélange de l'acide carbonique et de l'ammoniaque. On obtient du sulfate d'ammoniaque et du carbonate de strontiane.

Le Gérant: G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur la chaleur de combustion de certaines houilles et sur leur emploi pour le chauffage de chaudières à vapeur; par M. SCHEURER-KESTNER.

Les résultats que nous avons obtenus, M. Meunier-Dollfus et moi, il y a quelques années, dans la détermination de la chaleur de combustion d'un certain nombre d'espèces de houilles, ont été contestés, en Allemagne, par M. Bunte (1), directeur de la station de recherches de Munich, et par M. Stohmann (2).

M. Bunte a fait usage d'un appareil construit *ad hoc* et qui, suivant son auteur, devait servir à la fois de calorimètre et de chaudière pratique, disposés de manière à permettre la détermination par une seule et même expérience de la chaleur de combustion et de l'utilisation pratique du combustible soumis à l'essai. L'appareil de M. Bunte a des dimensions considérables; on peut brûler sur sa grille jusqu'à 50 kilogrammes de houille par heure.

L'appareil de M. Stohmann est un calorimètre de laboratoire, calqué sur celui de Frankland, et qui repose sur la combustion de la substance en mélange intime avec du chlorate de potassium.

M. Frankland avait abandonné son système, qu'il regardait comme incapable de donner des résultats exacts; mais M. Stohmann affirme que les modifications et corrections apportées par

(1) Recherches sur la chaleur de combustion et le pouvoir calorifique pratique de différentes espèces de combustibles par M. Bunte, au nom d'une société créée à cet effet. 3 fascicules, Munich, 1879, 1881 et 1882.

(2) Stohmann. Méthode calorimétrique. Journal für praktische chemie 1879, XIX, p. 415. M. Stohmann ne parle pas de combustibles dans cette note qui renferme surtout la description de son appareil. Mais c'est dans une communication particulière, citée par M. Bunte, qu'il a fait connaître les résultats obtenus par lui avec certaines houilles.

lui à l'appareil primitif ont fait disparaître toutes les causes d'erreur.

Appareil de M. Bunte (Société de Munich). — Il est regrettable que M. Bunte n'ait pas essayé son appareil en y brûlant préalablement une substance comme le charbon de bois, dont la chaleur de combustion est connue et incontestée. C'est ce que M. Meunier-Dollfus et moi nous avons fait, non seulement pour vérifier le calorimètre de Favre et Silbermann, dont nous nous sommes servis (1), mais aussi pour vérifier nos expériences industrielles. Nous avons ainsi brûlé une même substance, de chaleur de combustion connue, dans le calorimètre et sous la chaudière à vapeur.

Mais à défaut du charbon de bois, on trouve dans la série des essais de M. Bunte quelques expériences faites sur du coke. Ces expériences démontrent de la manière la plus évidente que l'appareil employé par M. Bunte est incapable de retenir toutes les calories développées par la combustion; en d'autres termes, qu'il n'est pas un calorimètre. Voici, en effet, le résultat de ces expériences :

Analyse du coke

Carbone	88,98
Hydrogène	0,71
Cendres	7,91
Eau	1,33
Oxygène par différence	1,07
	100,00

Calcul de la chaleur de combustion selon Dulong. .	7390 ^{cal.}
— — — des éléments — .	7435

M. Bunte a fait quatre expériences sur ce même coke; il indique les nombres suivants :

I	trouvé	7,199	calories
II	»	7,235	»
III	»	7,434	»
IV	»	7,183	»

dont il conclut qu'il a trouvé, en moyenne, un nombre rapproché

(1) Je rappelle que notre appareil nous a donné pour le charbon de bois, 8,100^{cal} contre 8,080^{cal} trouvés par Favre et Silbermann.

de 127 calories de celui qui représente la chaleur de combustion selon Dulong.

Au premier abord, on est frappé de l'écart entre les différentes expériences. Ainsi, entre la troisième et la quatrième, il y a une différence de $7,434 - 7,183 = 251$ calories. Mais l'écart est, en réalité, plus considérable encore. M. Bunte, dans tout le cours de ses expériences, a eu le tort de ne pas tenir compte des différences de teneur en cendres des combustibles essayés ; de plus, il compare toujours la chaleur de combustion trouvée par lui pour le combustible brut à celle du calcul de Dulong fait sur l'analyse ; or, il est rare que la teneur en cendres soit la même dans l'échantillon analysé et dans le combustible brûlé ; il en résulte que la comparaison a lieu, presque toujours, entre deux échantillons de combustible qui ne sont pas comparables. Je ne m'explique pas pourquoi M. Bunte n'a pas rapporté, comme il convient de le faire, tous les résultats à la houille pure, c'est-à-dire déduction faite des cendres et de l'eau. C'est pour avoir négligé cette précaution indispensable, qu'il s'est mépris sur les résultats de ses propres expériences.

Notamment pour le coke, l'erreur commise par l'auteur est des plus accentuées.

M. Bunte a trouvé dans l'échantillon analysé 7,91 0/0 de cendres, tandis que le combustible brûlé en a donné : 6,33 — 8,63 — 6,03 — et 6,00 0/0, ce qui ne l'a pas empêché de comparer entre eux les résultats obtenus avec des substances de compositions si diverses.

En faisant les calculs sur la houille pure, on obtient :

	Calories suivant le calcul de Dulong	Calories observées	Différence
I.	8142	7796	346
II	8142	8035	107
III.	8142	8024	118
IV.	8142	7751	391

Différence entre les extrêmes : 284 calories.

Ainsi, non seulement il manque à l'auteur jusqu'à 391 calories (1), mais les expériences donnent entre elles des différences de plus de 3 0/0.

(1) Il en manque davantage, car M. Forster vient de démontrer que le coke renferme quelquefois jusqu'à 0,5 d'azote, qui ferait monter d'environ 25 calories la chaleur de combustion calculée et par conséquent d'autant la perte du calorimètre.

Un appareil qui donne des résultats aussi imparfaits ne peut pas être appelé un calorimètre, et ses indications ne sont pas de nature à infirmer des expériences qui ont été faites avec l'appareil de Favre et Silbermann.

Les données de l'appareil de M. Bunte sont donc trop basses; un nombre considérable de calories échappe à l'observation. Les expériences faites avec le coke ne laissent place à aucun doute sous ce rapport; mais il est regrettable que M. Bunte n'ait pas jugé à propos de faire l'essai de son appareil avec du charbon de bois, dont la composition, la pureté, et par conséquent la chaleur de combustion, donnent lieu à moins d'incertitude encore.

Nous avons démontré, M. Meunier-Dollfus et moi, que certaines houilles développent pendant leur combustion un nombre de calories supérieur, non seulement au résultat du calcul selon Dulong, mais à l'addition simple de la chaleur de combustion du carbone et de l'hydrogène. Le fait était nouveau, mais il nous paraissait établi d'une manière incontestable par nos expériences.

M. Bunte, ayant constaté dans ses essais des nombres très inférieurs aux nôtres, a émis l'opinion que les nôtres sont exagérés. « Jamais, dit-il, il ne m'est arrivé d'obtenir des résultats surprenants comme ceux de MM. Scheurer-Kestner et Meunier-Dollfus. J'en ai obtenu qui variaient, tantôt dépassant le calcul, selon Dulong, tantôt restant au-dessous, mais n'atteignant jamais l'addition de la chaleur de combustion des éléments. »

L'appareil de M. Bunte donnant des résultats trop bas pour la combustion du coke, il est naturel que l'auteur n'ait pas observé autant de calories que nous. Mais M. Bunte fait erreur quand il croit n'avoir jamais trouvé un nombre de calories égal ou supérieur, même à l'addition des calories de combustion des éléments. Il est une des houilles au moins essayées par M. Bunte qui a donné un pareil résultat. Seulement ce résultat est resté caché à M. Bunte, qui l'a méconnu. La méthode de calcul qu'il a employée en négligeant la teneur en cendres du combustible essayé, l'a induit en erreur sur le compte de la houille de la Ruhr, comme elle l'a trompé sur le compte du coke. Seulement, pour la houille de la Ruhr, l'erreur est encore plus considérable qu'elle ne l'a été pour le coke.

M. Bunte se borne à indiquer :

Houille de la Ruhr.

Calories calculées selon Dulong	7,810
Calories calculées selon MM. Scheurer- Kestner et Meunier-Dollfus (addition des calories des éléments brûlés).	8,045
Calories observées.	8,037

Ces trois nombres se rapportent à la houille brute.

Les deux premiers ont été calculés sur le résultat de l'échantillon analysé, qui ne renfermait que 6,04 0/0 de cendres, tandis que les calories observées l'ont été sur le même combustible renfermant 11,2 0/0 de cendres, différence dont M. Bunte n'a tenu aucun compte (1).

Si, rectifiant les nombres précédents, on rapporte les résultats à la houille pure (eau et cendres déduites), on obtient :

Pour la houille pure :

Calories calculées selon Dulong	8,776
Calories calculées selon MM. Scheurer- Kestner et Meunier-Dollfus.	9,014
Calories observées.	9,369

En d'autres termes, M. Bunte, qui croyait avoir trouvé, à 8 calories près, la chaleur de combustion représentée par le calcul résultant de l'addition des calories des éléments brûlés, l'a dépassée, en réalité, de 355 calories, et contrairement à ce qu'il pensait, le résultat obtenu se rapproche beaucoup de ceux obtenus avec d'autres houilles par MM. Scheurer-Kestner et Meunier-Dollfus.

Le défaut de la méthode de calcul employée par M. Bunte se fait sentir tout particulièrement dans les résultats obtenus avec la houille de Friedrichsthal (Saarbruck). L'auteur indique :

Calcul d'après Dulong	7,079 calories
Essai n° 166.	7,103 "
Essai n° 167.	6,991 "

On dirait, au premier abord, que M. Bunte a obtenu, à peu de chose près, les calories indiquées par le calcul selon Dulong. Or, il n'en est rien. M. Bunte se trompe de plus de

(1) Il y a, de plus, une différence de 33 calories provenant d'une erreur calcul commise par M. Bunte.

262 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

500 calories. Voici, en effet, ce que produit le calcul fait sur la houille pure :

Calcul selon Dulong	8,029 calories
Expérience n° 166	7,614 »
Expérience n° 167	7,503 »

Comme je l'ai fait remarquer déjà, ces différences énormes ont échappé à M. Bunte par la seule raison qu'il n'a pas rapporté tous ses résultats analytiques et calorimétriques, à la houille pure. Le calcul de Dulong a porté sur un échantillon qui a donné 8,85 0/0 de cendres, tandis que les essais ont été faits avec de la houille donnant 3,7 et 3,8 0/0 de cendres ; et la comparaison a été établie entre deux substances différant entre elles de 5 0/0.

En faisant la même rectification sur les résultats obtenus par M. Bunte avec d'autres houilles, on trouve, entre autres les différences suivantes :

DÉSIGNATION	Calories trouvées en différence sur le calcul de Dulong	
	Calcul de M. Bunte sur la houille brute	Calcul sur la houille pure
Saint-Ingbert.	— 117	— 489
Mittelbexbach 3	— 60	— 343
Griesborn	+ 163	— 32
Luisengrube 172	— 285	— 641
Peissenberg	— 32	+ 295
» n° 90 et 99	+ 32	— 398
» n° 189 et 199	+ 79	+ 382
» n° 191 et 196	+ 73	— 47

M. Bunte a conclu de ses expériences que les nombres « assignés par MM. Scheurer-Kestner et Meunier-Dollfus à différentes houilles pour leur chaleur de combustion sont beaucoup trop élevés ». Je viens de démontrer par les résultats obtenus par cet auteur avec le coke, que ses nombres sont trop bas. Nous avons donc, M. Bunte et moi, une manière différente d'interpréter un même fait, à savoir la divergence dans nos résultats calorimétriques. Seulement mon interprétation repose sur une expérience préalable ayant eu pour but de mesurer la valeur de notre appareil, en y brûlant du charbon de bois ; cette sanc-

tion, que nous avons donnée à nos expériences, fait défaut chez M. Bunte; les écarts considérables que j'ai relevés dans les nombres sont de nature à donner une grande force à cette critique.

Appareil de M. Stohmann. — Postérieurement à ses expériences, M. Bunte a fait connaître des essais calorimétriques qui semblent lui donner raison et qui sont dus à M. Stohmann (1). Mais j'oppose à ces essais des critiques analogues à celles que j'ai adressées à ceux de M. Bunte lui-même.

M. Stohmann (2) a fait usage du calorimètre de M. Frandland, auquel il a apporté quelques modifications, et dans lequel il brûle un mélange intime de la substance combustible et de chlorate de potassium. Les dispositions adoptées ne permettent ni la pesée des cendres du corps comburé, ni l'analyse des gaz produits par la combustion, ni la mesure de leur température aux conditions qu'il est cependant de la plus haute importance de remplir. En sorte que les nombres donnés par M. Stohmann se rapportent à une houille brute, dont on ignore la composition, et sont le résultat d'essais calorimétriques dans lesquels on n'a pas pu s'assurer si les gaz produits par la combustion étaient exempts de gaz combustibles. — Dans la description que M. Stohmann a donnée de son appareil et de plusieurs combustions auxquelles il a été employé, on a le regret de ne pas trouver de combustion faite avec une substance dont la chaleur de combustion est bien déterminée. Comme M. Bunte, M. Stohmann a négligé de faire l'essai préalable de son calorimètre par une combustion de charbon de bois. Mais M. Stohmann eût-il prouvé que son calorimètre donne des résultats satisfaisants, il n'en resterait pas moins démontré qu'il ne saurait être appliqué avec succès à des substances comme la houille dont les cendres sont variables, et pour lesquelles il est indispensable de les doser dans l'échantillon même qui a servi à l'expérience.

Les mesures calorimétriques faites par M. Stohmann sur la houille ont donc un caractère d'incertitude irrémédiable.

(1) Dans une réponse adressée par M. Bunte à M. Luders qui critiquait ses expériences, il est fait mention de mesures calorimétriques de M. Stohmann entreprises sur plusieurs échantillons de houille, et communiquées par leur auteur.

(2) Sur une méthode calorimétrique. *Journal für praktische Chemie*, 1879, XIX, p. 115,

MM. Bunte et Stohmann, ayant constaté que les expériences faites avec leurs appareils ont donné des résultats inférieurs aux nôtres, en ont conclu que nos nombres sont trop élevés, sans discuter ni l'appareil, ni la méthode dont nous avons fait usage ; ils n'ont même pas pris la peine de vérifier les données de leurs appareils en y brûlant préalablement du charbon de bois. — Il m'est donc permis de dire que la preuve n'a pas été faite contre nos résultats, et qu'il faudrait autre chose que les données incertaines d'un calorimètre comme celui de M. Stohmann, ou d'un appareil comme celui de M. Bunte, pour infirmer des conclusions que M. Meunier-Dollfus et moi nous avons tirées, non seulement des expériences calorimétriques faites avec l'appareil de Favre et Silbermann, mais encore de nos expériences pratiques, dans lesquelles aussi le pouvoir calorifique utile de la houille a été contrôlé par le pouvoir calorifique utile du charbon de bois.

Si, comme le suppose M. Bunte, nos nombres représentant la chaleur de combustion de la houille étaient trop élevés, nous aurions trouvé, dans la pratique, un déficit de calories plus élevé pour la houille que pour le charbon de bois. Or, il n'en est rien. Dans les 15 séries d'expériences que nous avons faites avec la houille et le charbon de bois, le nombre des calories non retrouvées, et qui se sont perdues sans doute par rayonnement au travers des parois, ont varié, pour la houille, de 21,4 à 25,8 0/0. Avec le charbon de bois, elles ont été de 27,2 0/0.

En résumé, les expériences de M. Bunte et de M. Stohmann n'ont pas été faites dans des conditions d'exactitude qui puissent autoriser leurs auteurs à contester les résultats que M. Meunier-Dollfus et moi avons obtenus avec le calorimètre de Favre et Silbermann ; les appareils dont ils se sont servis ne présentent pas les garanties de ce dernier ; la méthode de calcul qu'ils ont employée en rapportant les résultats à la houille brute, au lieu de les calculer sur la houille pure, est inadmissible pour des substances dont les proportions de cendres, d'une prise d'essai à une autre, varient quelquefois du simple au double.

Contrairement à ce que supposait M. Bunte, trompé par la méthode vicieuse de calcul qu'il a employée, il a lui-même obtenu, avec une houille au moins, un nombre supérieur à l'addition de la chaleur de combustion du carbone et de l'hydrogène. M. Bunte, du reste, n'a adressé aucune critique ni à l'appareil dont nous avons fait usage, ni à la méthode que nous avons employée. Je

suis donc autorisé à maintenir les conclusions que M. Meunier-Dollfus et moi nous avons tirées de nos expériences : L'analyse élémentaire d'une houille ne peut pas servir à la détermination de sa chaleur de combustion. Celle-ci est souvent supérieure non seulement au résultat donné par le calcul selon Dulong, mais à l'addition de la chaleur de combustion du carbone et de l'hydrogène.

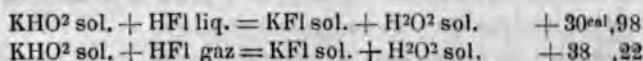
Chaleur de formation des fluorures de potassium ;
par M. GUNTZ.

J'ai déterminé la chaleur de formation de ces composés à partir de l'acide fluorhydrique gazeux et liquide et de la potasse solide :

1° Fluorure de potassium anhydre.

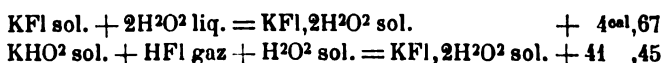
La chaleur de neutralisation de l'acide fluorhydrique (1 éq. = 2^k) par la potasse (1 éq. = 2^l) dégage + 16,12 par équivalent.

La chaleur de dissolution de KFl dans 400H²O² dégage + 3,6, on en déduit pour les réactions.



2° La chaleur de dissolution du fluorure hydraté KFl,4HO a été trouvée de — 1^c,07.

L'hydratation du fluorure, à partir de l'eau liquide, dégage donc + 4^c,67.



3° La chaleur de neutralisation du fluorure de potassium par l'acide fluorhydrique équivalent est de — 0^c,37.

La chaleur de dissolution du fluorhydrate de fluorure de potassium a été trouvée de — 6^c,01.

On en déduit pour la chaleur de formation du fluorhydrate de fluorure de potassium à partir de



La chaleur de formation si considérable de KFlH explique la stabilité de ce composé.

Sur la préparation du mésitylène; par M Eugène VARENNE (1).

La préparation du mésitylène par le procédé de Fittig donne, comme on le sait, un rendement très faible. Nous croyons avoir trouvé une méthode plus avantageuse pour préparer ce corps, mais il ne sera peut-être pas inutile d'exposer en même temps les résultats de différents essais pratiqués dans ce but ; quelques-uns sont intéressants au point de vue de l'histoire de l'acétone.

Le mésitylène résultant de la condensation de trois molécules d'acétone avec élimination de trois molécules d'eau, il importe de trouver un corps déshydratant capable d'enlever ces trois molécules d'eau en détruisant le moins possible le mésitylène naissant.

A cet effet, on a cherché à distiller de l'acétone avec du chlorure de zinc anhydre. 100 grammes d'acétone ont fourni quelques gouttes d'un corps jaune huileux analogue au mésitylène, puis la masse s'est boursouflée et il s'est formé une assez grande quantité de *carbures bleus oxygénés* dont on n'a pas encore déterminé la composition exacte. Au point de vue de la production du mésitylène, ce procédé est absolument négatif.

D'autre part, on a introduit du chlorure de zinc dans une bouteille à mercure chauffée à 150° environ et on y faisait tomber goutte à goutte de l'acétone. Il s'est dégagé :

1° Un liquide condensable à 15-20° ;

2° Des gaz absorbés par le brome ;

Le liquide soumis à la distillation fractionnée a donné :

1° A 40° un liquide d'odeur particulière, légèrement alliée ;

2° A 55° de l'acétone inaltérée ;

3° A 80°, un liquide jaunâtre, très peu abondant, analogue au mésitylène ; il se dégage en même temps des odeurs extrêmement désagréables ;

4° Un résidu noirâtre peu abondant, d'une odeur semblable à celle du goudron de pétrole. Une goutte de ce résidu ajoutée à du pétrole incolore, lui communique une fluorescence très manifeste. Ici encore le rendement en mésitylène est nul.

Dans une troisième série d'essais, on fit absorber à de l'acide sulfurique des vapeurs d'acétone, puis on distilla après un contact plus ou moins prolongé. Par exemple, 50 cent. cubes d'acide sul-

(1) Reçu le 23 août.

furique étendu de son volume d'eau absorbent environ 6^{es} d'acétone. Ce mélange distillé 24 heures après, fournit environ 4 à 5 grammes de mésitylène impur. Par cette méthode, le rendement varie avec la concentration de l'acide et le temps de contact ; en général, il est d'autant plus fort que l'acide est plus concentré et le contact moins prolongé.

Le procédé qui nous a paru le meilleur est le suivant :

On mélange 180 grammes d'acétone (3 molécules) à 300 grammes d'acide sulfurique. On laisse en contact pendant une heure, puis on distille à feu nu en chauffant au moyen d'une couronne de Bunsen dont on baisse assez la flamme pour n'avoir qu'un feu *très doux*. Il est bon que cette couronne soit assez large pour chauffer uniformément toute la partie inférieure du ballon et non pas seulement un seul point. Vers la fin, quand la masse paraît sur le point de se boursoffler, on y fait barbotter un jet de vapeur d'eau en même temps qu'on baisse le feu ou même qu'on l'éteint complètement. On fait passer le courant de vapeur d'eau jusqu'à ce que les stries du mésitylène cessent de se former sur le tube du réfrigérant.

Par ce procédé, le rendement est tout à fait notable, car 180 grammes d'acétone donnent environ 40 grammes de produit brut. On le purifie en le lavant avec du carbonate de soude, pour le débarrasser de l'acide sulfureux et d'un peu d'acide sulfurique qui l'accompagnent, on le reprend par l'éther qu'on sépare ensuite par distillation, enfin en le rectifiant sur un peu de chlorure de calcium, on l'obtient sensiblement pur.

Détermination de l'azote total dans les engrais ;

par M. Edmond DREYFUS (1).

Les engrais actuellement livrés au commerce renferment l'azote sous des états bien différents, aussi, dans certains cas, la détermination exacte de cet élément présente-t-elle une assez grande difficulté. Si l'engrais à analyser renferme simplement une seule variété d'azote, c'est-à-dire s'il renferme seulement de l'azote organique, ou, à son défaut, de l'azote nitrique, ou bien de l'azote ammoniacal, rien n'est plus facile que d'en déterminer la quantité exacte.

Le dosage de l'azote ammoniacal, en effet, ne présente plus au-

(1) Reçu le 17 août.

jourd'hui de difficulté. Cependant, dans le cas d'un engrais fortement acide, par l'acide phosphorique, pour éviter toute erreur, il faut avoir soin, avant d'ajouter la magnésie, de projeter dans la liqueur un peu d'acide sulfurique, pour décomposer le phosphate ammoniac-magnésien qui pourrait exister, et de neutraliser ensuite la solution au moyen de soude caustique.

Le dosage de l'azote nitrique s'effectue aussi très facilement à l'aide de la méthode Schlœsing.

Quant au dosage de l'azote organique, la combustion, avec la chaux sodée, donne des résultats certains.

Lorsqu'au contraire, on a réuni dans un engrais l'azote sous toutes ses formes, c'est-à-dire :

- 1° De l'azote à l'état organique insoluble;
- 2° De l'azote à l'état organique soluble;
- 3° De l'azote à l'état ammoniacal;
- 4° De l'azote sous forme nitrique;

son dosage, dans ce cas, présente quelques difficultés.

La transformation partielle de l'azote nitrique en ammoniacque, par la calcination avec la chaux sodée, en présence de matières organiques, s'oppose à ce que l'on opère, en dosant d'abord l'azote organique et ammoniacal par le procédé Varrentrapp et Will, et ensuite l'azote nitrique, par la méthode de Schlœsing. De cette manière, on obtient, en effet, des dosages exagérés.

On possède, il est vrai, un bon procédé pour la détermination de l'azote total, c'est celui de Dumas, qui consiste à mesurer le volume de l'azote dégagé par la calcination de l'engrais avec de l'oxyde de cuivre. Ce procédé conduit à un bon résultat, si on a le soin d'opérer avec une quantité de matière suffisante; mais il est long et minutieux, et, pour cette raison, il ne peut être employé dans l'industrie.

On a préconisé, dans ces derniers temps, l'emploi d'un procédé publié il y a quelques années en Angleterre par M. Ruffe. D'après l'auteur, la calcination d'un engrais avec de la chaux sodée, mélangée à partie égale d'hyposulfite de soude, transforme en ammoniacque, non seulement l'azote organique, mais encore l'azote des nitrates, des nitrites, etc.

J'ai souvent essayé d'appliquer cette méthode au dosage de l'azote total dans les engrais, l'inexactitude des résultats qu'elle m'a fournis ne m'a pas permis de l'employer.

Depuis près d'un an, je fais suivre dans mon laboratoire une

méthode d'une simplicité remarquable, avec laquelle j'ai toujours obtenu des résultats d'une grande exactitude. Cette méthode est basée sur une réaction connue de tous, le déplacement de l'acide nitrique par l'acide sulfurique. Il est facile de comprendre dès lors comment se conduit l'opération. L'engrais, renfermant de l'azote sous les quatre formes énoncées plus haut, est intimement mélangé. Lorsque l'homogénéité de la masse est parfaite, on prélève un échantillon de un gramme, que l'on introduit dans une petite capsule de verre; on ajoute de l'acide sulfurique concentré à 66° et pur, de façon à baigner l'engrais, et l'on chauffe sur un brûleur de Bunsen. L'acide sulfurique chasse l'azote nitrique et dissout la matière organique.

Lorsque cette dissolution est complète et que l'acide sulfurique commence à émettre des vapeurs, on cesse de chauffer et on laisse refroidir. Par cette opération, l'engrais est débarrassé de toute trace d'azote nitrique, et dans la dissolution sulfurique il reste :

- 1° La totalité de l'azote organique;
- 2° L'azote ammoniacal, combiné à l'état de sulfate d'ammoniaque.

Une fois la capsule froide, on ajoute du carbonate de chaux porphyrisé, jusqu'à ce que la masse grise qui résulte du mélange soit absolument sèche et pulvérulente. On détache soigneusement, avec une spatule de platine, jusqu'aux dernières parcelles qui adhèrent au verre, et on ajoute une quantité de chaux sodée convenable; on mélange le tout, et l'on mène ensuite la combustion comme pour un dosage ordinaire d'azote organique.

On détermine à la fois, de cette façon, l'azote organique et l'azote ammoniacal de l'engrais.

Détermination de l'azote nitrique.

Le dosage de l'azote nitrique est fait par une seconde opération, au moyen de la méthode de Schlœsing, c'est-à-dire par l'évaluation du volume de l'oxyde azotique provenant de la décomposition du nitrate, par une dissolution bouillante de chlorure ferreux additionnée d'acide chlorhydrique.

On évite de faire subir, au volume observé, les corrections de température et de pression, en opérant par comparaison avec le volume de bioxyde d'azote dégagé, par une solution normale de nitrate de soude pur (66 grammes dans 1000 c. c.).

L'application de ce procédé me donne constamment d'excellents résultats. Les engrais complets, livrés au commerce par les principales maisons, ont été analysés de cette façon concurremment avec le procédé Dumas, et dans les deux cas, les résultats obtenus sont absolument concordants.

A un engrais fabriqué, renfermant seulement de l'azote organique et ammoniacal en quantité exactement dosée, j'ai ajouté un poids déterminé de nitrate de potasse chimiquement pur.

Ces matières intimement mélangées donnaient un engrais dosant :

Azote organique et ammoniacal. . . .	2.21
Azote nitrique	2.30
Azote total.	4.51 0/0

Dans cet engrais analysé par la séparation de l'azote nitrique, au moyen de l'acide sulfurique, j'ai trouvé :

Azote organique et ammoniacal. . . .	2.24
Azote nitrique	2.29
Azote total.	4.53 0/0

Dans le tableau qui suit, j'ai réuni divers dosages d'azote total, qui font voir à quel degré de précision on peut arriver par ce moyen.

ENGRAIS	RICHESSE EN AZOTE			TROUVÉ		
	ORGANIQUE et ammoniacal	NITRIQUE	TOTAL	ORGANIQUE et ammoniacal	NITRIQUE	TOTAL
I	1,45	1,50	2,95	1,41	1,50	2,91
II.	2,21	2,30	4,51	2,21	2,29	4,53
III.	1,60	4,83	6,43	1,63	4,83	6,46
IV.	1,82	6,84	8,06	1,84	6,22	8,06

Les résultats obtenus sont, comme on le voit, d'une grande exactitude, toutes les vérifications auxquelles j'ai soumis cette méthode, en opérant sur des produits azotés de dosages connus, m'ont confirmé toute la confiance qu'elle mérite. Si l'on ajoute à cela sa facilité et sa rapidité d'exécution, il en résulte qu'elle est incontestablement des plus précieuses à la science et à l'industrie agricoles.

DE LA CHAUX SODÉE.

Pour préparer la chaux sodée ordinaire, on éteint deux parties de chaux vive par une dissolution d'une partie de soude caustique dans deux parties d'eau.

La chaux ainsi obtenue est très fusible et ne peut être employée lorsqu'on opère les combustions dans des tubes en fer, parce qu'alors le débouillage de ces tubes devient, sinon impossible, du moins très difficile. Voici la composition la plus convenable pour ce cas : une partie et demie de soude caustique est dissoute dans trois parties d'eau ; avec cette lessive, on éteint trois parties de chaux vive.

Lorsque la chaux sodée est préparée avec la soude commerciale, il arrive ordinairement que cette soude, renfermant un peu de nitrate, introduit ce corps dans la chaux sodée, et entraîne par conséquent les dosages obtenus. Dans ce cas, on peut à la rigueur établir une correction, en faisant une moyenne à l'aide de plusieurs combustions faites à blanc avec un gramme de charbon de sucre. Mais cette opération est toujours ennuyeuse, et peut quand même causer des erreurs.

On ne peut non plus songer à l'emploi de la soude caustique pure, son prix élevé rendrait onéreuse la préparation de la chaux sodée.

Pour parer à tous ces inconvénients, M. Delorge, attaché à mon laboratoire, a eu l'idée d'introduire dans la lessive de soude employée à éteindre la chaux une quantité de sucre pur, proportionnelle au poids de la chaux sodée que l'on se propose d'obtenir. Ainsi, pour un mélange de une partie et demie de soude, trois parties d'eau et trois parties de chaux vive, on ajoute dans la lessive de soude un tiers de partie environ de sucre pur.

De cette façon, le sucre est incorporé à toute la masse, et par la calcination, le peu de nitrate préexistant dans la soude employée est complètement décomposé.

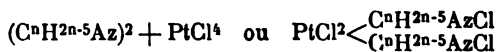
On obtient ainsi un produit débarrassé de toute trace d'azote, et qui permet d'arriver dans les dosages à des résultats absolument exacts.

Sur la réaction d'Anderson ; par M. GECHNER de CONINCK.

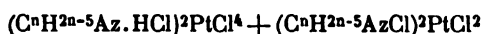
Le chloroplatinate d'une base pyridique répondant à la formule générale



l'eau bouillante lui enlève, au bout d'un temps variable, deux molécules d'acide chlorhydrique, de manière à former le *sel modifié*



Dès qu'une certaine proportion de ce sel a pris naissance, il se combine avec une partie du chloroplatinate non décomposé pour former le *sel double*.



Telle est la réaction d'Anderson.

Les chloroplatinates des bases pyridiques dérivées de la brucine et de la cinchonine se distinguent par la facilité avec laquelle l'eau bouillante les modifie. Ils sont même partiellement décomposés par l'eau tiède : si l'on traite par un excès d'eau quelques grammes d'un chloroplatinate et que l'on chauffe pour dissoudre le sel, avant que la dissolution soit complète, on voit se déposer, en petite quantité, un sel jaune pulvérulent qui constitue le *sel modifié*. L'alcool étendu fait aussi subir une décomposition partielle assez rapide aux mêmes sels.

Dans des conditions semblables, les chloroplatinates des bases pyridiques du goudron de houille sont moins rapidement modifiés et il faut porter la liqueur à l'ébullition pendant un certain temps (1/4 d'heure environ) pour voir apparaître le sel jaune pulvérulent.

Les chloroplatinates des bases pyridiques de l'huile de Dippel se distinguent par la résistance qu'ils opposent à l'action de l'eau bouillante. Cette particularité n'avait pas échappé à Anderson : opérant avec les chloroplatinates de la pyridine et de la picoline de l'huile de Dippel, il avait observé que le sel jaune se déposait *après quelques heures d'ébullition*, et que la formation de ce sel n'était achevée qu'au bout de cinq à six jours (1).

J'ai répété les expériences du savant chimiste anglais avec la pyridine de l'huile de Dippel. La base avait été purifiée avant de préparer le chloroplatinate ; ce sel fut mélangé à un excès d'eau et la liqueur portée à l'ébullition. Le dépôt du sel jaune apparut au bout d'une heure et demie seulement, et le sel ne fut totalement modifié qu'après sept à huit heures d'ébullition. Bien que

ce résultat, obtenu dans trois expériences concordantes, soit un peu différent de celui annoncé par Anderson, il n'en demeure pas moins certain que les chloroplatinates des bases de l'huile de Dippel sont ceux qui offrent le plus de résistance à l'eau bouillante. Il existe donc, à ce point de vue, une différence intéressante entre les bases pyridiques de diverses provenances (1). On voit aussi qu'on peut faire cristalliser les chloroplatinates de l'huile de Dippel et ceux du goudron de houille, sans les décomposer. Il n'en est pas de même des chloroplatinates des bases dérivées de la cinchonine et de la brucine ; en outre, les solubilités de ces différents sels ne sauraient être comparées, car, si, d'un côté, on a un sel non modifié, de l'autre, on a affaire à un mélange du *sel modifié*, du chloroplatinate non encore décomposé et d'une certaine proportion du *sel double*.

En comparant les vitesses de décomposition de ces divers chloroplatinates, on observe que les sels des bases d'une même série sont modifiés, à peu de chose près, dans le même temps. Nous verrons, dans une autre note, qu'il n'en est pas de même lorsque l'on compare les vitesses avec lesquelles les différents homologues d'une même série s'unissent aux iodures alcooliques.

Ainsi, les chloroplatinates des lutidines et des collidines dérivées de la brucine et de la cinchonine sont modifiés avec la même vitesse. Je crois qu'on peut tirer de ce caractère une preuve en faveur de l'identité de ces bases, sans toutefois considérer cette preuve comme absolue. Seul, l'examen des produits d'oxydation permettra de conclure d'une manière certaine à cette identité.

La facile décomposition des chloroplatinates des bases dérivées de la cinchonine et de la brucine m'amène à conseiller l'emploi de la réaction d'Anderson, toutes les fois qu'on aura ces sels entre les mains. Les sels modifiés sont, en effet, indécomposables par l'eau froide ou chaude et par l'alcool étendu. Au moyen de cristallisations ou de lavages répétés, on peut les obtenir facilement purs et ils fournissent à l'analyse des nombres très exacts.

Mais il y a d'autres chloroplatinates plus instables encore ; ce

(1) J'ai cherché à rendre les expériences aussi comparables que possible en n'opérant que sur des sels préparés avec des bases pures. J'employais pour 3 grammes de chloroplatinate, 150 à 160 grammes d'eau distillée; l'ébullition était modérée mais bien soutenue. Mes expériences ont porté sur la pyridine et l' α -picoline de l'huile de Dippel, sur la pyridine et la picoline du goudron de houille, sur les lutidines et les collidines dérivées de la cinchonine et de la brucine.

sont ceux des bases hydropyridiques et des bases résultant de l'union de la chlorhydrique éthylnique, avec les bases pyridiques dérivées de la cinchonine. En essayant d'hydrogéner ces dernières par la méthode générale due à Hofmann (1), j'ai obtenu des bases qui ont fourni des chloroplatinates spontanément décomposables (2).

Le chloroplatinate de l'oxéthyl- α -collidine-ammonium est modifié avec une facilité remarquable par l'eau chaude ; et même, si on l'abandonne à l'air humide, il perd une certaine proportion d'acide chlorhydrique, ainsi que le montrent le déficit en chlore et l'excès de carbone et de platine que l'on trouve d'une manière constante dans les analyses.

Les chloroplatinates des bases de quinoléine résistent à l'action même prolongée de l'eau bouillante. J'ai étudié les sels des bases quinoléiques dérivées de la cinchonine et de la brucine (3). Je ferai remarquer d'abord que la résistance des sels des bases dérivés de la cinchonine s'est montrée dans toutes les expériences égale à celle des chloroplatinates des bases dérivées de la brucine. Il faut voir là, si je ne me trompe, une raison d'admettre l'identité des deux séries de bases. Toutefois, ce caractère est loin d'être absolu.

Le chloroplatinate de quinoléine a été traité dans des conditions très différentes. Les analyses que je transcris ici montrent assez que ce sel ne subit pas de modification appréciable sous l'influence de l'eau bouillante :

		Théorie pour (C ⁹ H ⁷ AN.HCl) ² PtCl ⁴	Théorie pour (C ⁹ H ⁷ AN) ² PtCl ⁴
0/0	C.	32,24	36,18
	H.	2,39	2,34
	Cl	31,79	23,78
	Pt	29,40	33,00
Trouvé 0/0 :			
0/0	C	31,90	Cl 31,96 (moyenne de 2 analyses)
	H	2,55	Pt 29,09 (moyenne de 7 analyses)

Les chloroplatinates des lépidines et des dispolines dérivées

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 14, p. 1497.

(2) Thèse doct. ès sc. Paris, 1882, p. 72.

(3) Ces sels préparés avec des bases pures ont été traités comme les sels pyridiques correspondants, par un grand excès d'eau. La proportion d'eau employée était la même.

de la cinchonine et de la brucine ont été traités par l'eau bouillante dans les mêmes conditions que le chloroplatinate de quinoléine. Ces sels ont montré la même résistance. Je ne puis donc admettre l'opinion de MM. JACOBSEN et REIMER (1) qui veulent que les chloroplatinates des bases de quinoléine soient décomposables par l'eau bouillante et qui conseillent l'emploi des chromates aux chimistes appelés à travailler ces bases.

Les chloroplatinates quinoléiques sont, en raison même de leur stabilité, d'un maniement aussi commode que les sels pyridiques modifiés. En les traitant par l'eau bouillante, on les purifie sans peine, on les obtient en paillettes nettement cristallines, et ils fournissent à l'analyse des nombres très exacts; il n'est donc pas nécessaire de recourir aux chromates.

Un certain nombre de chimistes ayant révoqué en doute l'identité de la quinoléine dérivée de la cinchonine avec la base obtenue par Skraup en chauffant un mélange de nitrobenzine, d'aniline, de glycérine et d'acide sulfurique, je me suis servi de la réaction d'Anderson, dans la pensée qu'elle fournirait une solution à cette question importante. La base de Skraup a été préparée suivant les indications de ce chimiste, soigneusement purifiée, puis transformée en chloroplatinate. Ce sel, soumis à l'action de l'eau bouillante dans les mêmes conditions que le chloroplatinate de la quinoléine dérivée de la cinchonine, a montré la même résistance. Je considère ce résultat comme assez probant pour affirmer l'identité de la quinoléine dérivée de la cinchonine avec la base de Skraup. Ce savant a donc bien réalisé la synthèse de la quinoléine.

Si les chloroplatinates des bases de quinoléine sont remarquables par leur stabilité, il n'en est pas de même des chloroplatinates des bases hydroquinoléiques. Ces sels sont très facilement modifiés, et, sous ce rapport, il n'y a aucune différence entre le chloroplatinate de la tétrahydroquinoléine que j'ai rencontrée dans les huiles de la cinchonine (2) et celui de la tétrahydroquinoléine obtenue par hydrogénation directe (Wischnegradsky). Quant aux chloraurates de ces deux bases, ils sont spontanément décomposables, et se rapprochent par ce caractère des chloraurates des bases hydropyridiques.

MM. GAUTIER et ETARD ont isolé une dihydrocollidine ($C^8H^{12}AN$)

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 1084.

(2) *Comptes rendus*, n° du 9 janvier 1882.

parmi les ptomaïnes qui prennent naissance dans la putréfaction des matières albuminoïdes ; ils décrivent le chloraurate de cette base comme un sel peu stable (1). Bien que les analyses de la base semblent conduire plutôt à la formule d'une collidine ($C^8H^{11}Az$); l'instabilité du chloraurate en question est une preuve en faveur de la formule, admise par ces auteurs, qui est celle d'un dihydruure pyridique.

En résumé, la réaction d'Anderson est caractéristique des bases pyridiques ; elle différencie nettement les chloroplatinates pyridiques des chloroplatinates quinoléiques ; elle établit une distinction importante entre les bases des deux séries pyridique et quinoléique et leurs hydrures ; elle peut fournir des indices précieux dans l'étude de l'isomérisation de ces bases et de leurs dérivés. Elle ne sera pas moins utile toutes les fois qu'il s'agira d'établir l'identité entre deux bases de même composition mais de provenance différente. Enfin cette réaction nous fournit le moyen d'obtenir à l'état de pureté et d'analyser avec certitude des composés en général difficiles à purifier et à analyser.

Je propose de lui donner le nom du savant chimiste qui l'a découverte il y a plus de vingt ans.

(Laboratoire de M. Wurtz, Faculté des sciences, Paris, juillet 1883.)

De la réaction des bases pyridiques sur les iodures alcooliques ;
par M. GECHNER de CONINCK.

L'iodeure de méthyle s'unit énergiquement aux bases pyridiques, et la rapidité de cette réaction est en général telle qu'il est impossible de l'employer pour établir un caractère différentiel entre ces bases. Mais on peut s'en servir pour réaliser une expérience de cours. Voici ce qu'on observe, en effet, si à 4 grammes de β -collidine on ajoute 4^{gr},8 d'iodeure de méthyle (c'est-à-dire la quantité théoriquement nécessaire pour former le composé $C^8H^{11}Az.CH^3I$) : au bout de 45 secondes, échauffement considérable ; au bout d'une minute, petite explosion suivie de l'ébullition de la masse et de la formation d'un liquide épais ; au bout de deux minutes, apparition de cristaux qui envahissent rapidement la masse ; au bout de trois à quatre minutes, tout est pris en cristaux blancs rayonnés.

(1) *Comptes rendus*, t. 94, p. 1601.

Avec l'iodure d'éthyle, la réaction est beaucoup plus lente, et si l'on compare les vitesses de combinaison entre cet éther et les bases pyridiques, à la température ordinaire, on arrive aux conclusions suivantes :

1° Les bases pyridiques dérivées de la cinchonine et de la brucine se distinguent par la rapidité et l'énergie avec lesquelles elles s'unissent à l'iodure d'éthyle, même lorsqu'elles ne sont pas très pures ;

2° Les bases pyridiques du goudron de houille se combinent beaucoup moins rapidement à l'éther iodhydrique ;

3° Les bases pyridiques de l'huile de Dippel sont celles qui se combinent le plus lentement avec l'iodure d'éthyle.

Anderson avait déjà observé ce dernier fait ; d'après lui, il faut attendre *quelques jours*, ou *chauffer vers 100°*, un mélange d'iodure d'éthyle et d'une base de l'huile de Dippel, pour que la combinaison s'effectue. J'ai répété les expériences d'Anderson avec la pyridine, et si j'ai obtenu des résultats légèrement différents, c'est que je crois avoir eu entre les mains une base plus pure.

Voici dans quelles conditions j'opérais, afin de rendre les expériences aussi comparables que possible : un même poids de chacune des bases était additionné de la quantité d'iodure d'éthyle théoriquement nécessaire pour former l'iodéthylate correspondant et j'introduisais le mélange dans des tubes à essai d'égal diamètre. Les bases et l'iodure alcoolique étaient très purs.

Lorsqu'on fait réagir l'iodure d'éthyle sur une base pyridique, on observe trois phases distinctes, ce qui permet de suivre facilement la réaction.

D'abord le mélange se trouble, puis il s'échauffe ; à partir de ce moment, on observe la formation de gouttes huileuses accompagnées parfois d'un dépôt cristallin. Finalement, la masse s'échauffe assez pour entrer en ébullition, et le mélange se prend en une masse de cristaux blancs rayonnés (1). Quelques-uns des iodéthylates ainsi formés restent en surfusion pendant très longtemps ; ainsi l'iodéthylate de la picoline du goudron de houille ne cristallise qu'au bout de plusieurs jours.

Dans la série du goudron de houille, la pyridine se combine plus rapidement avec l'éther iodhydrique que la picoline.

Si l'on mélange 4 grammes de pyridine avec 7^{gr},9 C²H⁵I, la combinaison totale est effectuée au bout de dix heures. Dans les

(1) L'ébullition ne se produit pas toujours.

mêmes conditions, il faut trois à quatre jours pour que 4 grammes de picoline se combinent intégralement avec $6^{\text{sr}},7$ $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$ (1). La picoline étant une pyridine monosubstituée, il n'est pas étonnant qu'elle s'unisse moins rapidement à l'iodure d'éthyle que la pyridine, véritable noyau doué du maximum de puissance attractive.

Cette observation a son importance, car elle fait ressortir l'énergie et la rapidité avec lesquelles les bases de la cinchonine et de la brucine s'unissent aux iodures alcooliques. Les expériences suivantes, faites avec des pyridines di ou trisubstituées, ne sont que le résumé de beaucoup d'autres :

1° 4 grammes de β -lutidine (non purifiée) sont additionnés de $5^{\text{sr}},8$ $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$; la combinaison totale est effectuée au bout de sept heures (2).

2° 4 grammes de β -lutidine pure sont mélangés avec $5^{\text{sr}},8$ $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$; combinaison totale au bout de quatre heures (3).

3° 4 grammes d' α -collidine (non purifiée) sont additionnés de $5^{\text{sr}},2$ $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$; combinaison totale au bout de 50 minutes.

4° Même expérience avec 4 grammes de β -collidine non purifiée; combinaison totale au bout de 40 minutes.

5° Même expérience avec la même base très pure; combinaison totale au bout de 25 minutes.

6° 4 grammes de picoline pure (du goudron de houille) et $6^{\text{sr}},7$ $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$ sont mélangés; combinaison totale au bout de 50 heures.

7° Expérience semblable avec la pyridine pure (du goudron de houille); la combinaison est totale au bout de 6 heures.

Dans toutes ces expériences, les vitesses de combinaison des bases de la cinchonine ont été égales à celles des bases dérivées de la brucine.

L'identité des bases appartenant aux deux séries est donc très probable.

En présence de ces résultats, j'ai pensé qu'il serait intéressant de comparer les vitesses de combinaison entre l'iodure de méthyle, la quinoléine dérivée de la cinchonine et la base de Skraup.

4 grammes de chacune de ces bases parfaitement pures ont été additionnés, à la température ordinaire, de $4^{\text{sr}},4$ d'iodure de

(1) Expériences faites en hiver.

(2) Expérience faite en hiver.

(3) Cette expérience et les suivantes ont été faites en été.

méthyle. La combinaison totale s'est effectuée au bout du même temps (6 minutes) (1). Je n'ai observé qu'une seule différence : l'iodométhylate de la quinoléine dérivée de la cinchonine est resté en surfusion pendant quelques minutes, tandis que l'iodométhylate de la base de Skraup a cristallisé immédiatement. Je vois dans ce résultat une nouvelle preuve en faveur de l'identité de la quinoléine dérivée de la cinchonine et de la base de Skraup.

Laboratoire de M. Wurtz à la Faculté des Sciences; Paris, février-juillet 1883.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur la liquéfaction de l'oxygène et de l'azote, et sur la solidification du sulfure de carbone et de l'alcool;
par **HH. S. WROBLEWSKI** et **K. OLSZEWSKI** (2).

A l'aide d'un appareil nouveau, qui permet d'opérer sur des quantités relativement considérables de gaz comprimé à plusieurs centaines d'atmosphères et en employant comme réfrigérant de *l'éthylène bouillant dans le vide* (136°), les auteurs ont su *maintenir* l'oxygène à l'état liquide. Le ménisque est très net, le liquide est incolore.

Le sulfure de carbone gèle vers -116° et fond à -110° . L'alcool se solidifie sous forme blanche à $-130^{\circ},5$.

En réglant la détente de manière à avoir finalement une pression de 50 atmosphères, l'azote se liquéfie, mais on ne peut le maintenir à cet état.

L'oxyde de carbone a été liquéfié dans les mêmes conditions.

P. A.

(1) Pour que cette expérience réussisse, il faut que la quinoléine de la cinchonine ne contienne pas de lépidine, la présence d'une très petite quantité de cette base retarde notablement la réaction.

(2) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 1140 et 1236.

**Sur les tensions de vapeur des sulfhydrates d'éthylamine
et de diéthylamine; par M. ISAMBERT (1).**

L'auteur a déjà fait voir qu'en présence d'un excès d'acide cyanhydrique liquide, la tension de vapeur du cyanhydrate d'ammoniaque est égale à celle de l'acide cyanhydrique. Il s'agissait de savoir si la loi était générale, si, par exemple, la présence d'une base liquide donnerait le même résultat.

Avec le sulfhydrate de diéthylamine préparé par combinaison directe dans le tube barométrique, la tension est de 150^{mm} à 10°. La diéthylamine possède à cette température une tension de 120^{mm}, et le sulfhydrate cristallisé, en présence d'un excès de diéthylamine, donne la même tension de 120^{mm}, inférieure à celle qu'il aurait s'il était seul.

Si, au contraire, dans un tube renfermant de l'éthylamine, dont la tension est de 615^{mm}, on introduit peu à peu du gaz acide sulfhydrique, la tension diminue dès qu'il se forme quelques cristaux, et cependant *il reste de l'éthylamine liquide*. « C'est quelque chose d'analogue à ce qui arrive pour la force élastique de la vapeur d'eau, quand on ajoute à cette eau des poids croissants d'acide sulfurique ou de chlorure de calcium. »

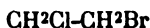
Ainsi, la tension totale, dans un mélange du composé et d'un des constituants liquide, peut être égale à la tension de l'élément liquide (cas du cyanhydrate d'ammoniaque et du sulfhydrate de diéthylamine), ou bien être inférieure à cette valeur, suivant la solubilité du corps formé dans le liquide.

P. A.

**Sur la différence d'aptitude réactionnelle des corps halogènes
dans les éthers haloïdes mixtes; par M. L. HENRY (2).**

Le but des recherches poursuivies est de savoir : étant donné un composé multiple, renfermant, fixés sur un reste hydrocarboné Cⁿ H^m, des radicaux X, X'... de fonctions analogues, susceptibles d'être affectés par un même agent étranger Y, dans quelle *proportion* et dans quel *ordre successif* seront attaqués ces radicaux divers sous l'action de cet agent étranger, présenté en *quantité insuffisante* pour déterminer une réaction totale.

I. Les premières recherches ont porté sur le corps



(1) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 708.

(2) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 1062 et 1149.

La potasse, l'éthylate de sodium, le phénate, l'acétate, le sulfocyanate de potassium, l'acétoacétate d'éthyle monosodé, l'iodure de sodium, l'azotate d'argent ont constamment réagi sur le brome.

II. Avec le chloro-iodure d'éthylène, la réaction est moins nette. Car l'iodure métallique formé dans la première phase de la réaction réagit souvent sur le chloroiodure non encore décomposé; mais on peut conclure, en général, que l'iode est l'objet d'une *préférence absolue*, exclusive ou presque exclusive, du moins dans la réaction initiale.

III. Avec le bromo-iodure d'éthylène, l'action est moins nette encore, l'iodure formé réagissant toujours avec mise en liberté d'iode. Quoiqu'il en soit, les réactifs manifestent pour l'iode une préférence marquée.

Au point de vue de l'*aptitude réactionnelle*, la différence est plus grande entre le chlore et le brome, qu'entre le brome et l'iode.

P. A.

Dissociation du bromhydrate d'hydrogène phosphoré;
par M. F. ISANBERT (1).

L'auteur donne des tables de tensions maximum de ce corps placé dans un excès de ses constituants, et conclut : le bromhydrate d'hydrogène phosphoré se dissocie en donnant naissance à de l'hydrogène phosphoré et à de l'acide bromhydrique, jusqu'à ce que la pression des deux gaz atteigne une certaine limite, constante à une même température, qui croît avec elle, d'abord lentement, puis rapidement. C'est la même loi que pour les solides, sauf qu'il peut y avoir excès d'un des constituants.

P. A.

Sur le chlorhydrate sulfurique; par M. J. OGIER (2).

Le chlorhydrate sulfurique SO^3HCl s'obtient directement en mettant en contact du gaz chlorhydrique et de l'anhydride sulfurique. Il bout à $150^{\circ},5 - 151^{\circ}$. Sa chaleur spécifique est 0,282.

Le chlorure de pyrosulfuryle peut être transformé sous l'influence de l'eau en SO^3HCl .

Réciproquement, les déshydratants énergiques font la réaction inverse.

(1) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 643.

(2) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 646.

La densité de vapeur du chlorhydrate sulfurique à 180-216° varie de 2,46 à 2,38. La densité théorique est 4,03. Il y a donc dissociation.

P. A.

Sur le chlorure de pyrosulfuryle; par M. D. KONOVALOFF (1).

A deux répliques de M. Ogier (2) maintenant que la densité de vapeur du chlorure de pyrosulfuryle est 3,7, et que, par conséquent, la loi d'Arago se trouve en contradiction avec les faits, M. Konovaloff répond par de nouvelles expériences, qui confirment ses premières conclusions (t. 39, p. 518).

Une proportion de 36 0/0 de SO^3HCl dans le produit donne le point d'ébullition 45,5 et la densité 3,7, attribués par M. Ogier au chlorure de pyrosulfuryle.

Ce corps absorbe l'humidité avec une telle avidité, qu'il pourrait servir de réactif fort sensible.

L'auteur a éprouvé que les transvasements, l'humidité de l'air de l'appareil, suffisent pour abaisser considérablement la densité et le point d'ébullition.

Il faut rectifier le produit plusieurs fois en rejetant les premières portions.

Les différents procédés de préparation, suivis de distillations répétées, ont toujours donné les constantes physiques 153° et 7,4.

P. A.

Sur les bains d'air; par M. Lothar MEYER (2).

Pour atteindre une température aussi uniforme que possible dans l'enceinte des bains d'air, l'auteur les chauffe latéralement et par la partie supérieure, en faisant circuler les gaz chauds de la source de chaleur dans trois enveloppes concentriques entourant l'enceinte. Les gaz de la combustion s'élèvent dans l'enveloppe extérieure, descendent dans la moyenne et s'élèvent de rechef dans l'intérieure avant de s'échapper par le couvercle. On trouvera dans le mémoire original les figures de bains d'air destinés à divers usages.

A. H.

(1) *Comptes rendus* 1883, t. 96, p. 1059 et 1146.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1883, t. 16, p. 1087.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur l'électrolyse de l'eau et des solutions d'acide borique ;
par MM. A. BARTOLI et G. PAPASOGLI (1).

Les auteurs ont remarqué que contrairement aux assertions de M. Bourgoin, on peut assez facilement électrolyser une dissolution saturée d'acide borique. Il suffit de quelques éléments Bunsen pour obtenir une électrolyse très visible. L'eau elle-même, quoique à un degré moindre que l'acide borique en solution, peut être décomposée par le courant électrique fourni par un élément Daniell. Les choses se passent tout autrement avec les liquides non conducteurs, tels que la benzine et CS_2 ; ces corps résistent même au courant d'une pile de 400 éléments au dichromate.

G. DE B.

Sur l'électrolyse des dissolutions d'acide fluorhydrique et d'antimoniate de potasse avec des électrodes en charbon ; par MM. BARTOLI et PAPASOGLI (3).

Le charbon de bois ou de cornue, employé comme électrode positive dans les dissolutions concentrées d'acide fluorhydrique, se désagrège en partie et devient très fragile. On remarque un vif dégagement d'hydrogène au pôle négatif ; quelques bulles de gaz apparaissent également au pôle positif. Au bout de quelques heures, le charbon a fixé une certaine quantité (3 0/0) de fluor, de O et de H ; il présente alors les caractères suivants :

Il se dissout en partie en rouge foncé dans H_2SO_4 concentré. L'hypochlorite de soude l'attaque avec formation de NaF, d'acide melleux et de ses dérivés.

Avec le graphite de Ceylan, les phénomènes sont analogues ; seulement la désagrégation est beaucoup plus rapide.

Les produits obtenus sont probablement des dérivés du melleux et de l'acide graphitique ; le fait que HF se comporte à l'électrolyse différemment que ses congénères HCl, HBr et HI n'est pas de nature à nous étonner si on considère que dans l'électrolyse de HF, avec des électrodes en platine, il se dégage

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 13, p. 35.

(2) Bartoli, *Nuovo Cimento* 1879.

(3) *Gazzetta chimica italiana*, t. 13, p. 22.

de l'ozone. Il est alors naturel que l'ozone formé puisse se combiner au carbone de l'électrode positive.

Il va sans dire que dans toutes ces préparations, le charbon a été soigneusement débarrassé de toute matière étrangère par des traitements répétés au chlore.

Électrolyse de l'antimoniate de potassium. — En se servant comme électrodes de charbon de bois ou de cornue, le pôle positif se consume rapidement; le liquide se colore en noir intense et il se forme un dépôt noir soluble en partie dans l'eau; on filtre et on concentre la liqueur au bain-marie; par addition de HCl, il se précipite un corps noir que l'on purifie par des traitements à l'eau acidulée de HCl, jusqu'à ce que les liquides de lavage ne renferment plus de Sb.

La substance obtenue, que les auteurs nomment *stibiomellogène*, contient du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'antimoine; elle est soluble en noir dans l'eau et les bases alcalines; ces dissolutions précipitent par l'addition d'acide; le KClO les dissout avec dégagement de chaleur et formation d'antimoniate, d'acide mellique et d'autres acides organiques.

Si, dans l'électrolyse de l'antimoniate, on emploie du graphite au lieu de charbon de cornue, on obtient un dépôt noir, surmonté d'un liquide incolore. La substance produite est purifiée par des traitements à l'eau acide. Elle renferme C, H, O et Sb. Les auteurs la nomment *acide stibiographitique*. G. DE B.

Sur l'électrolyse de différents composés binaires et de quelques autres substances au moyen d'électrodes en charbon; par MM. BARTOLI et PAPASOGLI (1).

ÉLECTROLYSE DES COMPOSÉS BINAIRES. — *Acide chlorhydrique.* — En employant comme électrodes du charbon de bois ou de cornue, on obtient un mélange de charbon et de mellogène; avec le graphite on a un mélange de graphite et d'acide graphitique. Le dégagement gazeux est très fort au pôle négatif.

Chlorures. — Les chlorures de Na, K, Ca donnent lieu aux mêmes phénomènes que HCl; plus les solutions sont concentrées, moins le charbon est désagrégé.

Acide bromhydrique et bromure de potassium. — Mêmes résultats qu'avec les chlorures. Le mellogène et l'acide graphi-

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 13, p. 37-55.

tique obtenus ne contiennent pas de Br. Il en est de même pour l'acide iodhydrique et l'iodure de potassium.

Cyanure de potassium. — On remarque une coloration rouge outre la formation des produits mentionnés. Il se dégage beaucoup de gaz au pôle négatif; le dégagement gazeux est nul au pôle positif.

Sulfure de sodium ou d'ammonium. — Il n'y a pas de dégagement gazeux au pôle négatif; en revanche, il se forme au pôle positif des bulles qui grossissent peu à peu; il se sépare du soufre. Le charbon est, du reste, désagrégré rapidement avec formation des produits usuels.

ÉLECTROLYSE DES COMPOSÉS TERNAIRES. — *Acide sulfurique.* — Le liquide reste incolore; il se dégage des gaz (O , CO , CO^2) en petite quantité. Il se forme du mellogène ou de l'acide graphitique. Les mélanges peuvent renfermer jusqu'à 40 0/0 d'acide graphitique ou de mellogène.

Acide nitrique. — L'acide nitrique et les nitrates donnent lieu aux mêmes phénomènes que l'acide sulfurique. Le mellogène et l'acide graphitique obtenus ne contiennent pas d'azote.

Acide arsénique. — Tandis que les composés de l'antimoine et du phosphore donnent un mellogène contenant certaines quantités de ces métalloïdes, l'acide arsénique fournit du mellogène ou de l'acide graphitique absolument exempts d'arsenic.

Il se dégage très peu de gaz au pôle positif, beaucoup au pôle négatif.

Acide borique. — L'électrolyse a été effectuée avec des solutions saturées à 70°-90° avec le courant d'une pile de 6-10 éléments Bunsen. — On obtient du mellogène très pur qui ne contient pas trace de bore.

Hypochlorites, permanganates, bichromates, chlorates alcalins. — Il se dégage peu de gaz aux deux électrodes. On obtient de l'oxyde graphitique ou du mellogène. Les hypochlorites en solution très alcaline fournissent de l'acide mellique et d'autres acides organiques provenant de l'oxydation du mellogène formé en premier lieu.

Acide chromique. — Le dégagement gazeux est faible; il se forme de l'oxyde graphitique ou du mellogène; l'électrode négative se revêt de chrome métallique très tenace et ayant un éclat considérable provenant de la décomposition du chromate de chrome qui prend d'abord naissance.

Acide mellique. — Il forme du mellogène très pur.

Oxalates, formiates, acétates. — On remarque les mêmes phénomènes que dans l'électrolyse de l'acide sulfurique.

Bisulfite de sodium. — Il se dégage beaucoup de gaz au pôle négatif; au pôle positif, il se dépose du soufre. Le charbon n'est pas attaqué. On n'obtient que du soufre et du sulfate de soude.

Pyrogallate de sodium. — Contrairement à ce que l'on pouvait déduire de l'expérience précédente, l'oxygène électrolytique se porte sur le pôle positif en charbon. Il y a une désagrégation rapide.

Les auteurs donnent ensuite les résultats des analyses du mellogène et des autres produits obtenus par l'électrolyse.

Conclusions. — Les électrodes en charbon ne sont pas altérées par un liquide dont l'électrolyse ne dégage pas d'oxygène à l'anode. (HCl anhydre fait exception.)

Lorsque, au contraire, il se dégage de l'oxygène au pôle positif, le charbon de cornue ou de bois se désagrège en fournissant, outre les gaz CO et CO_2 , une substance noire, solide, le mellogène $\text{C}^{14}\text{H}^2\text{O}^4$ et des traces d'acides organiques; dans les solutions des acides fluorhydrique, phosphorique et antimonique, il se forme des mellogènes fluorés, phosphorés ou antimoniés.

Le graphite donne lieu aux mêmes phénomènes; au lieu de mellogène, on obtient de l'acide graphitique et ses produits fluorés, phosphorés ou antimoniés.

Le charbon de cornue, le charbon de bois et le graphite, employés comme électrodes positives dans les liqueurs alcalines, fournissent les acides mellique $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}^{12}$, pyromellique $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{O}^8$, hydromellique $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^{12}$ et hydropyromellique $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^8$.

G. DE B.

Sur une combinaison d'acide phosphorique et de silice;
par MM. P. HAUTEFEUILLE et J. MARGOTTET (1).

En chauffant dans un creuset de platine un mélange d'acide métaphosphorique et de silice provenant de la décomposition du fluorure de silicium par l'eau, on obtient une combinaison cristallisée d'une densité de 3,1, rayant le verre. C'est un *phosphate de silicium* $\text{Ph}_2\text{O}^3, \text{SiO}^2$.

P. A.

(1) *Comptes rendus*, 1888, t. 96, p. 1052.

Sur l'hydrate type du sulfate d'alumine neutre;
par **M. L. Marguerite DELACHARLONNY** (1).

Contrairement à ce qui est avancé dans les traités de chimie, le sulfate d'alumine pur n'est pas déliquescent; il serait plutôt efflorescent et sa formule est $(\text{SO}_4)_3\text{Al}^2, 16 \text{ H}_2\text{O}$ et non $18 \text{ H}_2\text{O}$.

Au reste, le sulfate d'alumine naturel trouvé par M. Boussingault, au rio Saldana, présente la même composition.

Ce sel est déliquescent quand il renferme du sulfate ferrique.

P. A.

Recherches sur les phosphates; par **MM. HAUTEFEUILLE**
et **MARGOTTET** (2).

L'acide métaphosphorique et le phosphate neutre d'argent, seuls ou associés, à l'état de fusion ignée, ont permis de faire cristalliser différents phosphates. Ceux-ci y cristallisent par voie de réaction chimique, attendu qu'ils se dissocient avec la plus grande facilité.

Il est toujours possible, en variant les proportions constitutives du dissolvant, de lui conserver une fusibilité plus grande que celle des phosphates à préparer.

Les sesquioxides de fer, de chrome et d'urane, les phosphates amorphes obtenus par précipitation, mélangés avec un excès d'acide métaphosphorique, fournissent des cristaux bien développés.

Avec l'alumine, il faut ajouter un peu de phosphate d'argent.

La composition de ces cristaux est $(\text{PhO}_3)_6\text{M}^2$. Ce sont donc des métaphosphates.

L'alumine et les autres sesquioxides se remplacent en toutes proportions.

En traitant les métaphosphates par l'acide métaphosphorique fondu, additionné d'une quantité progressivement croissante de phosphate neutre d'argent, on peut obtenir de très beaux cristaux, non seulement les pyrophosphates et les orthophosphates mais encore des phosphates intermédiaires.

On obtient en outre des sels doubles,



Le pyrophosphate d'aluminium et le corps $2\text{Al}^2\text{O}_3, 3\text{Ph}^2\text{O}^5$ ont été également préparés.

P. A.

Comptes rendus, t. 96, p. 844.

Comptes rendus, 1883, t. 96, p. 849 et 1142.

Production par voie sèche de vanadates cristallisés ;

par M. A. DITTE (1).

Se fondant sur les considérations déjà exposées précédemment, l'auteur, en forçant les proportions de fondant alcalin, est parvenu à obtenir des sels de diverses compositions, ne renfermant plus d'élément halogène.

Le vanadate de baryum VO_3Ba s'obtient en chauffant de l'acide vanadique avec du bromure de sodium contenant très peu de bromure de baryum.

Les vanadates de strontium, de plomb, de zinc, de cadmium, de manganèse, de nickel ont été obtenus et sont décrits par l'auteur.

P. A.

Sur la production d'apatites et de wagnérites bromées et iodées ; par M. A. DITTE (2).

L'auteur a déjà exposé ses idées sur la décomposition des sels par les matières en fusion (t. 28, p. 301). Il n'y voit qu'un cas particulier de la dissociation des sels par les liquides en général, et les questions de masse interviennent pour établir l'équilibre final. En d'autres termes, il faut songer que, dans certains cas, le fondant peut réagir par lui-même.

C'est en s'inspirant de ces considérations que l'auteur a pu reproduire plusieurs apatites et wagnérites chlorées, et étudie aujourd'hui les mêmes sels bromés.

Le bromure de sodium fondu transforme peu à peu le phosphate de chaux en apatite bromée $[(\text{PhO}^+)^2\text{Ca}^3]^2\text{CaBr}^2$ et ne donne jamais la wagnérite $(\text{PhO}^+)^2\text{Ca}^3, \text{CaBr}^2$, ou plutôt $\text{PhO}^+\text{Ca}, \text{CaBr}$.

Car si le bromure alcalin peut réagir sur le phosphate de chaux pour donner du bromophosphate, le phosphate de sodium formé par cela même, peut de son côté réagir aussi sur le bromophosphate.

Il faut donc, pour obtenir la wagnérite bromée, ajouter du bromure de calcium, et la wagnérite bromée peut être dédoublée par le bromure de sodium ou bromure de calcium et apatite.

Il y a, pour chaque proportion du mélange de bromures calcaire et alcalin, un équilibre variable, qui fait qu'on peut obtenir toutes les proportions possibles de wagnérite et d'apatite.

(1) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 1048.(2) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 575, 846 et 1226.

En remplaçant le phosphate de calcium par l'arséniate ou le vanadate, on obtient les mêmes résultats.

De même en remplaçant le phosphate de calcium par d'autres phosphates, l'auteur a obtenu les apatites de Ba, Sr, Mn, Pb.

Enfin, il a obtenu les apatites des mêmes métaux bromo-arséniées et bromo-vanadiées, et la wagnérite bromo-arséniée de manganèse, en chauffant un mélange d'arséniate d'ammoniaque et de bromure de manganèse.

L'obtention des apatites iodées est plus difficile à cause de la volatilisation et de l'oxydation des iodures chauffés. Mais en employant des iodures doubles, on peut obtenir des résultats satisfaisants.

En chauffant des phosphate, arséniate d'ammoniaque, ou de l'acide vanadique avec des mélanges à poids égaux d'iodure du métal correspondant et d'iodure de sodium, on obtient les apatites, l'iodophosphate de baryum $[(\text{PhO}^+)^2\text{Ca}^3]^3\text{CaI}^2$, l'iodoarséniate, l'iodovanadate, et les sels correspondants de strontium et de calcium.

P. A.

Sur la production de quelques stannates cristallisés;

par M. A. DITTE (1).

Les stannates, sauf ceux de potassium et de sodium, ne sont connus que sous forme de précipités amorphes. On peut cependant les obtenir cristallisés.

Le stannate de calcium obtenu par double décomposition et maintenu à 100° se transforme en cristaux d'apparence cubique $\text{SnO}^3\text{Ca}, 5\text{H}^2\text{O}$.

Le composé SnO^3Ca obtenu au rouge blanc au moyen d'un mélange de SnO^2 , CaCl^2 et d'un peu de chaux, offre de petits cristaux cubiques, inattaquables par les acides.

Le stannate de strontium, abandonné à froid, dépose au bout de quelques jours des cristaux $2\text{SnO}^2, 3\text{SrO}, 10\text{H}^2\text{O}$.

Il en est de même du stannate de baryum $\text{SnO}^2, 2\text{BaO}, 10\text{H}^2\text{O}$.

Pour le nickel, le cobalt, le zinc, l'argent et le cuivre, il suffit de laisser évaporer la solution ammoniacale au sein de laquelle s'est formé le stannate.

On obtient ainsi les sels $\text{SnO}^3\text{Na}^2, 5\text{H}^2\text{O}$ — $\text{SnO}^3\text{Co}, 6\text{H}^2\text{O}$ — $2\text{SnO}^2, 3\text{ZnO}, 10\text{H}^2\text{O}$ — SnO^3Ag^2 ; $\text{SnO}^3\text{Cu}, 4\text{H}^2\text{O}$.

(1) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 701.

Les stannates hydratés sont insolubles dans l'eau et se dissolvent à froid dans les acides. Déshydratés par la chaleur, ils deviennent insolubles à froid dans les acides. P. A.

Recherches sur l'oxydabilité relative des fontes, des aciers et des fers doux; par M. GRUNER (1).

Dans une auge en bois on plaçait des plaques de métal d'un décimètre carré, séparées par une distance de 15 millimètres. On pesait les plaques avant et après l'expérience.

Voici l'ordre d'oxydabilité décroissante :

A l'air humide : Aciers-chromés, aciers simplement carburés, aciers au tungstène, fonte grise, fonte blanche spéculaire.

Eau de mer : Fonte blanche, fonte grise, acier.

On voit que l'eau de mer agit à l'inverse de l'air humide.

Les aciers trempés sont moins attaqués que les mêmes aciers recuits, les aciers doux moins que les aciers manganésés ou chromés.

L'action de l'eau acidulée place ces métaux à peu près dans le même ordre, sauf que les fontes blanches résistent mieux que les grises.

Comme l'eau de mer, l'eau acidulée (0,5 0/0) attaque plus énergiquement l'acier chromé que l'acier pur, et plutôt moins l'acier au tungstène. P. A.

Sur un procédé de durcissement des pierres calcaires; par M. L. KESLER (2).

L'emploi des silicates alcalins pour durcir les pierres tendres n'a pas donné de très bons résultats. Il reste nécessairement des sels solubles, surtout de la potasse, qui favorisent la salpétration, la production des mousses et autres végétations, pour lesquelles la potasse est un engrais.

L'acide hydrofluosilicique, est un remède inefficace, car le fluosilicate de potassium décompose à nouveau le carbonate calcaire en se transformant lui-même en carbonate.

L'auteur propose l'emploi des fluosilicates solubles, dont les oxydes et les carbonates sont insolubles. Il ne se forme aucun composé soluble, et en outre le durcissement est très grand sans qu'il y ait formation de vernis, nuisible en cas de gelée. P. A.

(1) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 195.

(2) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 1317.

Sur la préparation de sulfocarbonate pour la destruction du phylloxera ; par M. F. SESTINI (1).

On sait que l'emploi des sulfocarbonates est préférable à celui du sulfure de carbone pour le traitement des vignes phylloxérées. Le sulfocarbonate de potassium étant d'un prix assez élevé, l'auteur propose de le remplacer par un mélange de sulfocarbonates de K et de Ca que l'on obtient de la manière suivante :

On chauffe à 60° dans un appareil à reflux 200 parties de CS_2 , 200 p. K_2CO_3 , 1,000 p. eau et 200 p. chaux vive éteinte préalablement avec 100 parties d'eau. On obtient ainsi une pâte du sel de Ca qui peut aisément être transportée dans des tonneaux à pétrole, à côté d'une dissolution de sulfocarbonate de potassium. Le prix de revient de ce mélange est de 25 francs pour 100 kilogrammes de sulfocarbonate en dissolution à 8 0/0 CS_2 , soit 8 kilogrammes CS_2 , et 65 kilogrammes de sulfocarbonate de calcium en pâte à 10.7 0/0 CS_2 , soit encore 6^k,95 de CS_2 . En tout, 14^k,95 CS_2 .

G. DE B.

Sur les hydrates de baryte ; par M. H. LESCŒUR (2).

L'étude des tensions de dissociation des hydrates de baryte, amène l'auteur à conclure qu'à la température de 75° il n'existe plus que 3 hydrates $\text{BaO}, \text{H}_2\text{O}$, — $2\text{H}_2\text{O}$ et — $9\text{H}_2\text{O}$. P. A.

Reproduction par voie ignée de silicates, titanates et carbonates ; par M. Léon BOURGEOIS (3).

La méthode généralement suivie est très simple ; elle consiste à fondre le mélange des constituants dans les proportions voulues, et à recuire pendant un temps plus ou moins long, qui peut aller jusqu'à deux jours, tout cela à la pression atmosphérique.

Wollastonite. SiO_3Ca . Le composé obtenu par fusion directe de la silice et de la chaux, suivie d'un recuit de quarante-huit heures, diffère de la wollastonite par quelques propriétés optiques. La dévitrification des verres sodico-calciques donne le même résultat. Il en est de même du produit obtenu par M. Lechartie, en traitant le chlorure de calcium par la craie et la silice.

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 12, p. 476.

(2) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 1578.

(3) *Thèse Paris*, juin 1883.

Les silicates de strontium, de baryum et de plomb ont été également reproduits. Le dernier est plus difficile à faire, il ne faut pas dépasser le rouge sombre dans le recuit.

La *meïonite* $5\text{CaO}, \text{Na}_2\text{O}, 4\text{Al}_2\text{O}_3, 9\text{SiO}_2$ s'obtient en chauffant au rouge vif les constituants dans les proportions de la formule.

La méïonite artificielle jouit de la double réfraction, la naturelle n'en jouit pas.

La *gehlénite* $3\text{MO}, \text{R}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{R} = \text{Al}, \text{Fe}$) s'obtient au rouge blanc; on recuit vingt-quatre heures.

La *mélilite* $12\text{MO}, 2\text{R}_2\text{O}_3, 9\text{SiO}_2$ est impossible à obtenir si M est exclusivement du calcium ou du magnésium, même si on ajoute un peu de soude. La masse semble bien cristalliser à chaud, mais se transforme en poussière par le refroidissement. Ce phénomène se produit quelquefois dans la reproduction de la gehlénite. On peut obtenir différentes mélilites où entrent en proportions variables $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn} = \text{M}$.

Grenats. Le grossulaire $3\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2$ n'a pu être préparé, non plus que la mélanite $3\text{CaO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2$, mais le grenat *spessartine* a été reproduit pour la première fois



Le procédé ordinaire a fourni la *cordiérite* $2\text{MgO}, 2\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{SiO}_2$, et la *téphroïte* $2\text{MnO}, \text{SiO}_2$.

Cette dernière, obtenue en chauffant $2\text{MnO}_2 + \text{SiO}_2$ fournit à la longue par oxydation un mélange de *rhodonite* $3\text{MnO}, \text{SiO}_2$ et de *haussmannite* Mn_3O_4 .

La fusion de 3MnO_2 et 2SiO_2 avec ou sans MnCl_2 fournit directement un mélange des trois corps précédents (l'*herzolite*).

La rhodonite a pu être produite seule.

Des fragments calcaires projetés dans des roches en fusion ont donné la gehlénite, le pyroxène, la méïonite, etc.

Le sphène a été obtenu difficilement ($\text{CaO}, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2$) par fusion directe des constituants, mais il a été préparé, ainsi que la pérowskite, au moyen de divers mélanges de silicates et de titanates.

Withérite. Un mélange de CO_3Na^2 et de BaCl_2 , lentement refroidi et repris par l'eau a laissé des cristaux de CO_3Ba .

La *strontianite* et la *calcite* se forment dans des conditions analogues.

Le mélange de BaCl_2 et CaCl_2 donne l'*alstonite* et non la *barytocalcite*.

La méthode ne réussit pas avec Mg, Mn, Fe, Zn, Ni, Co, Cu, dont les carbonates sont décomposés au-dessous de 200°.

« La liquéfaction totale au rouge des sels réagissants prouve que la double décomposition, intervenant entre eux, est la cause de la cristallisation du carbonate à cette température. » P. A.

Sur la tourmaline chromique et les mines de fer chromé de l'Oural; par MM. A. COSSA et A. ARZRUNI (1).

Le fer chromé de l'Oural se trouve disséminé en grains dans la serpentine, quelquefois sous forme de masses plus compactes, en gisements dont la profondeur est inconnue.

Le minerai est constitué par plusieurs espèces, entre autres l'*uvarovite*, le *demantoïde*, la *kocubejite*, la *kämmererite* et la *rhodochromite*; en outre, on a trouvé deux espèces nouvelles; un *mica chromifère*, d'une belle couleur vert-émeraude, et une *tourmaline chromifère* d'une couleur vert-foncé. Ce dernier minéral a été trouvé dans une mine de fer chromé situé à 4 kilomètres N.-O. de Syssert, sur la rive gauche de la Kamenka, petit affluent de la Syssert. La tourmaline forme de petits prismes presque noirs, ressemblant à l'amphibole, qui appartiennent au système rhomboédrique. La tourmaline chromique diffère des autres tourmalines par son dichroïsme; les rayons lumineux parallèles à l'axe optique sont d'un brun jaunâtre, ceux qui sont perpendiculaires à cet axe sont vert-bleuâtre.

Chauffés au chalumeau, les cristaux fondent en un globule opaque d'un blanc gris à surface lisse. Le borax et le sel de phosphore donnent une perle d'un vert-émeraude; avec ce dernier, on remarque un squelette de silice. L'analyse qualitative donne les résultats suivants :

Fluor	0,65
SiO ₂	36,79
Bo ² O ₃	9,51
Al ² O ₃	30,56
Cr ² O ₃	10,86
FeO (Traces de MnO)	2,91
MgO	4,47
CaO	0,72
Na ² O (Traces de K ² O).	1,36
Eau	2,25
	100,08

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 12, p. 444.

Le chromate le plus abondant dans l'Oural est la crocoïte, ou chromate de plomb. Les minerais de chrome, dont la découverte remonte à l'année 1860, n'ont pu être utilisés industriellement, principalement à cause du prix élevé des transports, faute de voies de communication. D'autre part, la transformation en chromates ne pouvait être effectuée sur place par suite de causes analogues.

G. DE B.

Action de la chaleur sur le chlorure de sulfuryle et sur la monochlorhydrine sulfurique ; par MM. HEUMANN et F. KOECHLIN (1).

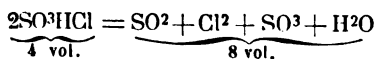
En faisant passer de la vapeur de chlorure de sulfuryle à travers un tube en verre chauffé au rouge il y a décomposition complète en SO^2 et Cl^2 . La température de 440° suffit pour amener cette décomposition, comme le montrent les densités de vapeur prises à de différentes températures.

		Trouvé	Calculé
I	Dans la vapeur d'aniline . .	184°	4.50
			4.61
II	„ de soufre . ,	442°	2.36
			$1/2 D = 2.33$

La densité de la vapeur de la monochlorhydrine sulfurique à 184° a été trouvée en moyenne de 2,405 ; la densité normale est 4,042. A 440° la densité est 2,09. Il ressort de ces chiffres que déjà à 184° la densité de la monochlorhydrine se rapproche de $\frac{D}{2}$, valeur qui est atteinte à 440° .

Les auteurs discutent ensuite les différentes hypothèses que l'on peut faire pour expliquer ce phénomène.

Ils admettent que la décomposition a lieu suivant l'équation :



A 184° une partie de SO^3 reste unie à l'eau à l'état d'acide sulfurique, ce qui élève la densité de vapeur.

G. DE B.

Sur de nouveaux modes de formation du chlorure de pyrosulfuryle et de la monochlorhydrine sulfurique ; par MM. G. BILLITZ et HEUMANN (2).

Les auteurs ont préparé le chlorure de pyrosulfuryle en faisant

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 602.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 483.

agir l'anhydride phosphorique sur la monochlorhydrine sulfurique ; il est nécessaire d'employer un excès de P^2O^5 (130 grammes pour 140 grammes $SO^2(OH)(Cl)$). Le produit obtenu est purifié par distillation sur P^2O^5 . On obtient ainsi 93 % de la quantité théorique de chlorure de pyrosulfuryle. La densité de vapeur à 184° a été trouvée = 3,89. En prolongeant l'action de la chaleur, il y a décomposition lente du produit.

Il est également possible de régénérer la chlorhydrine, en faisant agir l'eau sur le chlorure de pyrosulfuryle. En distillant un mélange de 40 grammes de chlorure et de 3 grammes H^2O , on obtient de la chlorhydrine sulfurique mêlée d'un peu de chlorure inattaqué. On a également constaté la formation d'une petite quantité de H^2SO^4 .

G. DE B.

**Sur le chlorure de pyrosulfuryle ; par MM. HEUMANN
et P. KÖEHLIN (1).**

Les auteurs n'ont pas réussi à préparer le chlorure de pyrosulfuryle en faisant agir un mélange de Cl et SO^2 sur SO^3 refroidi à 0° .

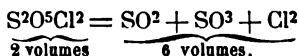
Le chlorure de pyrosulfuryle qui a servi à prendre des densités de vapeur a été préparé par la méthode de Michaelis (SO^3 et PCl^5) et de Rose ($SO^3 + S^2Cl^4$).

La première méthode donne un produit qui renferme toujours du phosphore. On a obtenu un produit pur, bouillant à 145° - 147° , d'après la méthode de Rose.

Les densités de vapeurs, prises à de différentes températures, ont donné les résultats suivants :

I	Dans la vapeur d'aniline . .	184°	$D = 5.84$
II	" de naphtaline	212°	$D = 4.77$
III	" de soufre . .	442°	$D = 2.57$

Au point d'ébullition du soufre, la molécule du chlorure de pyrosulfuryle semble complètement dissociée, d'après l'équation.



Réactions du chlorure de pyrosulfuryle. Ce corps réagit énergiquement sur l'antimoine, probablement d'après l'équation :



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 46, p. 470.

On n'a obtenu ainsi que 58 0/0 de la quantité théorique de SbCl_3 ; il reste dans la cornue un corps blanc, non volatil (sulfate d'antimoine) provenant sans doute de l'action de SO_3 sur Sb ou le chlorure d'antimoine formé en premier lieu.

Le chlorure de pyrosulfuryle réagit sur la fleur de soufre en donnant du chlorure de soufre.

Il réagit énergiquement sur le phosphore amorphe avec formation de PCl_3 .

Le chlorure de pyrosulfuryle agit sur les sels sodiques des acides sulfonés aromatiques d'une manière particulière; il transforme le reste SO_3H en SO_2Cl ; ainsi, en partant du phénylsulfite de sodium $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_3\text{ONa}$, on obtient le chlorure de l'acide métaphénylène - disulfureux $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ (1) (3).

G. DE B.

Sur le sesquisulfure de phosphore ; par M. ISAMBERT (1).

Il y avait quelque intérêt à savoir si on pourrait préparer le sulfure de phosphore avec du phosphore blanc et sans avoir recours à un dissolvant.

Le soufre et le phosphore secs, ne se combinent pas à 100° : à 130° il y a explosion. Mais on arrive à de bons résultats en modérant la réaction par l'addition d'un poids de sable blanc double de celui de la matière mise en expérience.

Dans une cornue tubulée, que traverse un courant de gaz carbonique, on introduit 313 grammes de phosphore blanc sec et 24 grammes de soufre pulvérisé. On chauffe au bain-marie, en agitant. Quand tout est bien fondu, on fait tomber par le tube qui amène le gaz, 110 grammes de sable fin, placé à l'avance dans un ballon *traversé par le courant gazeux*. On agite vivement et quand le sable est bien imprégné du liquide, on chauffe à feu nu. La combinaison se déclare et se propage lentement dans la masse.

Le sesquisulfure Ph_2S_3 bout à 380° . C'est un corps jaune, cristallin, fondant à 167° en un liquide qui se colore légèrement en rouge par la chaleur. Il s'enflamme à 100° et brûle lentement comme le phosphore rouge. L'attaque par l'acide azotique ou l'eau régale n'est pas violente.

La densité à 11° est 2,00. La densité de vapeur par la méthode Meier est 7,9. La densité théorique 7,65.

P. A.

Allotropie de l'arsenic; par M. R. ENGEL (1).

On avait déjà remarqué que, lorsqu'on sublime de l'arsenic dans un gaz inerte, on obtenait d'abord de l'arsenic cristallisé, puis de l'arsenic amorphe, enfin dans la partie froide, une poudre grise.

Dettendorff a constaté que les deux dernières variétés d'une densité de 4,7 se transformaient à 360° en arsenic ordinaire d'une densité de 5,7.

L'auteur a observé que, dans la réduction de l'acide arsénieux on obtient constamment l'arsenic amorphe. Il est brun velouté, inaltérable à l'air humide, d'une densité de 4,6-4, 7.

L'arsenic cristallisé se sublime fort au-dessus de 360°, même dans le vide, quoique les traités de chimie indiquent 180°.

L'arsenic amorphe commence à se sublimer dans le vide à 260°. Il se transforme en arsenic cristallisé vers 310°.

Il est curieux de constater les analogies qui existent entre les deux états allotropiques du phosphore et les deux états de l'arsenic : Le phosphore rouge cristallise et est isomorphe de l'arsenic cristallisé.

Sa densité est plus élevée que celle du phosphore blanc (arsenic cristallisé 5,7 — arsenic amorphe 4,7).

Le phosphore blanc, comme l'arsenic amorphe, se subtilise à une température inférieure à celle à laquelle il se transforme.

Enfin, la vapeur émise par le phosphore rouge donne du phosphore blanc quand on la refroidit au-dessous de la température à laquelle a lieu la transformation. Il en est de même de l'arsenic.

P. A.

Sur le sélénite chromique; par M. Ch. TAQUET (2).

Le sélénite de chrome $\text{Cr}_2\text{O}_3, 3\text{SeO}_3$ s'obtient en traitant à l'ébullition le chlorure chromique par le sélénite de potassium. Il se forme un volumineux précipité vert-pâle. On lave sur filtre et on sèche à 120°. Ce corps est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, et se dissout dans un excès de SeO_3 .

La liqueur filtrée précipite encore peu à peu le même sel.

P. A.

(1) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 497 et 1314.

(2) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 707.

Sur le sulfite de manganèse; par M. Alex. GORGEU. (1).

Le sulfite de manganèse présente deux états d'hydratation deux formes cristallines, suivant qu'il a été préparé à froid ou à 100°.

Le sulfite $\text{SO}^3\text{Mn} + 3\text{H}^2\text{O}$ (prisme rhomboïdal oblique) s'obtient en abandonnant une solution de sulfite de manganèse saturé de SO^2 sous une cloche contenant de la soude caustique, simplement un mélange d'un excès de chlorure manganéux de sulfite alcalin.

Le sulfite $\text{SO}^3\text{Mn} + \text{H}^2\text{O}$ (prisme orthorhombique) se forme à 100°, mais se transforme peu à peu dans le premier sel, surtout en solution étendue, ou en présence de SO^2 .

La réaction inverse n'a pas lieu. Le sulfite préparé à froid se transforme pas dans l'eau bouillante en sel mono-hydraté. Mais la transformation a lieu à sec vers 70°.

Les deux sels chauffés à l'abri de l'air donnent du sulfate, sulfure et du protoxyde.

Ces sels, très peu solubles dans l'eau, se dissolvent facilement dans une solution d'acide sulfureux.

Sulfites doubles de manganèse. — On laisse évaporer sous une cloche renfermant de la potasse une solution sulfureuse mélangée des deux sels. On voit se déposer successivement $\text{SO}^3\text{Mn} + \text{SO}^3\text{K}^2$ et $2\text{SO}^3\text{Mn} + \text{SO}^3\text{K}^2$.

L'auteur a obtenu également par le même procédé $\text{SO}^3\text{Mn} + \text{SO}^3(\text{AzH}^1)^2$ et $\text{SO}^3\text{Na}^2 + \text{SO}^3\text{Mn} + \text{H}^2\text{O}$, $\text{SO}^3\text{Na}^2 + 4\text{SO}^3\text{Mn}$. Les derniers se font plus facilement chaud.

Ces sulfites doubles ne sont que difficilement dédoublés par l'eau, malgré les différences considérables de solubilité que présentent avec eux les sulfites alcalins qui les constituent.

P. A.

Sur la hausmannite artificielle; par M. Alex. GORGEU (2).

On avait déjà pu obtenir la hausmannite; mais à l'état cristallin microscopiques. Le procédé, indiqué par l'auteur, permet d'en préparer de plus gros échantillons. Il consiste à maintenir

(1) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 341 et 376.

(2) *Comptes rendus*, 1882, t. 96, p. 4144.

le chlorure de manganèse fondu pendant plusieurs heures dans une atmosphère oxydante chargée de vapeur d'eau. On remplit pour cela, au tiers, un creuset de porcelaine de 3 centimètres de hauteur, de chlorure anhydre. Le creuset est placé dans un autre de 5 centimètres de hauteur, recouvert incomplètement par une bande de platine. Le tout est chauffé au rouge cerise sur un bec Bunsen.

On rajoute du chlorure de temps en temps. Au bout de cinq ou six heures, on arrête l'opération. Le dégagement de gaz chlorhydrique doit avoir cessé.

On lave à l'eau les cristaux déposés à l'intérieur et à l'extérieur, et on sèche au-dessus de 100°.

B. A.

Sur les sels d'iridium; par M. LECOQ DE BOISBAUDRAN (1).

La solution chlorhydrique ou sulfurique est traitée dans un creuset d'or par le bisulfate de potassium ou par l'acide sulfurique jusqu'à apparition de vapeurs blanches. L'eau chaude dissout la masse en vert, en bleu, ou en violet. Si la solution est concentrée, il se dépose par le refroidissement une poudre cristalline d'un vert foncé qui est $3\text{SO}^4\text{K}^2 + (\text{SO}^4)^3\text{Ir}^3$. Ce sel est soluble dans l'eau pure ou légèrement acidulée, mais le sulfate de potassium le précipite presque complètement ainsi que l'alcool.

Si l'on fait bouillir la solution presque neutralisée, surtout en présence d'une quantité même très faible de SO^4K^2 , la couleur passe du vert au rose pâle. Avec une acidité très faible, il se dépose un précipité violet ou gris violet, à cet état les alcalis séparent l'oxyde d'iridium, comme le fait un petit excès de potasse sur la solution verte du sel primitif. D'abord, la couleur de la solution pousse du vert au bleu-pâle. Le précipité bleu vert opalescent se forme peu à peu et se contracte en une poudre verte, qui devient violette et enfin d'un bleu violet. Ces dernières teintes paraissent dues à une oxydation.

Ces précipités formés par les alcalis se dissolvent toujours dans l'acide sulfurique étendu avec une riche teinte violet pensée.

Ces diverses colorations sont si nettes qu'elles peuvent servir de réactions très sensibles des sels d'iridium :

La mousse traitée au creuset d'or, comme il vient d'être dit, est presque neutralisée à froid par la potasse. Le sulfate de po-

(1) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 1336, 1406, et 1551.

tassium se précipite et entraîne presque tout l'iridium en se colorant en vert pâle. Les sels sont lavés sur un filtre avec une solution de sulfate de potassium. En faisant bouillir la liqueur filtrée, on voit les sels bleus, verts ou violets, se transformer en un composé dont la base est complètement précipitée par un alcali et donne avec l'acide sulfurique la couleur violet pensée, paraissant rose avec une forte dilution.

Une autre réaction sensible consiste à ajouter après le traitement au creuset d'or du nitrate d'ammonium par petites portions, en chauffant légèrement. Il se produit une magnifique couleur bleue, même avec 1/1000 de milligramme d'iridium.

Enfin, on peut ajouter dès l'abord du nitrate et du chlorure d'ammonium. L'essai prend une teinte rose rouge. La matière se dissout dans l'eau et paraît être du chloriridate d'ammonium.

P. A.

Sur le pouvoir toxique relatif des sels métalliques;
par M. J. BLAKE (1).

La loi de Rabuteau qui dit : « Les métaux sont d'autant plus actifs que leur poids atomique est plus élevé, » doit être modifiée. Elle n'est pas exacte si on forme une liste unique de tous les métaux, mais elle se vérifie dans chaque famille.

Ainsi, les métaux alcalino-terreux se placent bien dans l'ordre suivant : calcium (40), strontium (87), baryum (136) ; ceux de la série magnésienne : magnésium (24), fer (56), nickel et cobalt (58), cuivre (63), zinc (65), cadmium (112).

Le cuivre, par exemple, est plus toxique que le strontium, etc.

P. A.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les acides dibromo-iodacrylique et chlorobromo-iodacrylique; par MM. C.-F. MABERY et R. LLOYD (2).

L'acide *dibromo-iodacrylique*, $C^3HBr^2IO^2$, se prépare en chauffant pendant une heure au bain-marie l'acide bromopropiolique

(1) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 439.

(2) *American chemical journal*, t. 4, p. 92.

avec du monobromure d'iode en solution étherée ; après distillation de l'éther on fait cristalliser la masse dans l'eau chaude.

L'acide dibromo-iodacrylique est soluble dans l'éther, l'alcool, le sulfure de carbone et le chloroforme ; il est peu soluble dans l'eau qui en dissout 3,40 0/0 à 20° ; il cristallise en prismes du système clinorhombique, fusibles à 139°-140°, se sublimant lentement à une température plus élevée.

Le sel de *baryum* cristallise en prismes rhombiques très solubles dans l'eau chaude, contenant 3 1/2 molécules d'eau.

Le sel de *calcium* cristallise en aiguilles ; le sel de *potassium* en lames rhombiques déliquescentes, le sel d'*argent* en lames hexagonales.

Lorsqu'on chauffe l'acide dibromo-iodacrylique en tubes scellés, à 100°, avec du brome, on obtient l'acide tribromacrylique, fusible à 115-118°.

L'acide *chlorobromo-iodacrylique*, $C^3HClBrIO^3$, s'obtient en traitant l'acide bromopropiolique par le monochlorure d'iode. Il est soluble dans l'éther, l'alcool, le sulfure de carbone et le chloroforme. Par cristallisation dans l'eau, on obtient des prismes clinorhombiques fusibles à 110° ; déposés d'une solution dans le sulfure de carbone, ils fondent à 115-116°.

Le *chlorobromo-iodacrylate de baryum* cristallise en prismes à base rectangle contenant 3 1/2 molécules d'eau ; il est soluble dans l'eau.

Le sel de *calcium* cristallise en aiguilles contenant 1 molécule d'eau. Les auteurs ont également préparé les sels de *potassium* et d'*argent*.

A. F. B.

Sur l'acide chlorotribromopropionique ;
par MM. C. F. MABERY et H. C. WEBER (1).

L'acide chlorotribromopropionique $C^3H^2ClBr^3O^3$, se prépare en chauffant l'acide chlorobromacrylique fondant à 68°-70° (t. 33, p. 402), en tubes scellés, à 100° pendant 2 heures, avec un léger excès de brome. On purifie le produit de la réaction par cristallisation dans le sulfure de carbone ou le chloroforme ; on obtient ainsi des prismes obliques du système triclinique, fusibles à 102°-103°, solubles dans l'éther et l'alcool, formant, au contact de l'eau, une huile qui ne se solidifie pas à 0°.

(1) *American chemical journal*, t. 4, p. 104.

Le sel de baryum cristallise en prismes obliques solubles dans l'eau.

Le sel de calcium cristallise en aiguilles.

Le sel de potassium cristallise en prismes rhombiques contenant une molécule d'eau ; il est soluble dans l'eau.

Le sel d'argent est instable ; le sel de baryum subit aussi une légère décomposition lorsqu'on chauffe sa solution. Distillé sur un excès d'hydrate de baryum, il semble donner de l'éthylène tribromé et de l'acide tribromacrylique.

L'acide chlorobromacrylique, chauffé à 100°, en tubes scellés, avec de l'acide bromhydrique concentré, fournit un acide fusible à 80°, qui est probablement de l'acide chlorodibromopropionique.

A. F. B.

Préparation des éthers de l'acide trichloracétique ;
par M. A. CLERMONT (1).

Le procédé a ceci de particulier qu'il ne nécessite pas de distillation. Il consiste à mélanger à molécules égales l'alcool, l'acide et l'acide sulfurique. Le mélange s'échauffe et se trouble. Une addition d'eau sépare l'éther sous forme huileuse. L'éther propyltrichloracétique bout à 187°, et l'éther amytrichloracétique à 217°.

P. A.

Sur les produits de décomposition par l'eau de l'acétone fluoborée ; par M. Fr. LANDOLF (2).

L'acétone fluoborée α est liquide, bout à 120° et se décompose en acide borique et différents produits solubles dans l'eau, d'une odeur éthérée agréable.

L'acétone monofluorhydrique C^2H^4O, HFl bout à 55°, brûle avec une flamme bleuâtre.

L'acétone difluorhydrique est gazeuse à la température ordinaire, et se liquéfie dans un mélange réfrigérant de glace et de sel. Il bout à 12° ou 15°.

Ce composé se dissocie complètement, car il donne une densité de vapeur de 1,72 au lieu de 3,18.

L'auteur admet que le carbone γ est devenu hexatomique.

P. A.

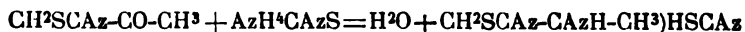
(1) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 437.

(2) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 580.

V. Bull. 1879, t. 31, p. 503.

**Sur la sulfocyanopropimine; par MM. J. TCHERNIAC
et T.-H. NORTON (1).**

Quand on fait réagir l'acétone monochlorée sur le sulfocyanate d'ammonium, la réaction se passe en deux phases; il y a d'abord substitution de CSAz au chlore, puis le sulfocyanate réagissant sur le groupement acétonique donne :



Les auteurs proposent le nom de sulfocyanopropimine pour la base $\text{C}^4\text{H}^6\text{Az}^2\text{S}$.

Pour obtenir le sulfocyanate de cette base, on dissout deux parties de sulfocyanate d'ammonium dans six parties d'alcool à 90° bouillant, on ajoute une partie de chloracétone et on abandonne le mélange au repos pendant vingt-quatre heures. On sépare le chlorure d'ammonium par filtration dans le vide, et on distille le liquide au bain-marie. Le résidu, dissous dans quatre parties d'eau froide, abandonne au bout de deux ou trois jours une couche visqueuse dont on sépare le liquide rouge foncé. On le décolore avec du noir animal et on le concentre à 100°. Le sel cristallise par refroidissement. Le rendement est d'un tiers.

Ce sel fond à 114° et se décompose à 175°. Il est soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante.

Traité par une solution concentrée de potasse, il abandonne la base en gouttes huileuses. On épuise par l'éther, on sèche et on distille dans le vide.

La *sulfocyanopropimine* fond à 42° et bout à 136° sous 4 centimètres de pression; elle bout en se décomposant à 231° à la pression atmosphérique. Très soluble dans l'alcool et l'éther, elle est très avide d'eau, et se résinifie promptement.

Le dérivé acétylé fond à 134°, l'iodométhylate à 157°,5.

P. A.

**Sur la sulfocyanacétone; par MM. J. TCHERNIAC
et R. HELLON (3).**

On a vu plus haut que la sulfocyanacétone ne peut être préparée par la réaction de la chloracétone sur le sulfocyanate d'ammonium, que l'action va plus loin et donne la sulfocya-

(1) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 494.

(2) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 587,

nopropimine. Le sulfocyanate de baryum, au contraire, s'arrête à la première phase de la réaction.

Le sel est fort soluble dans l'alcool, 100 grammes de solution alcoolique saturée à 100° renferment 32,8 de sel anhydre, à 20°, 3 et 45,7 de sel hydraté $\text{Ba (SCAz)}^2, 2\text{H}_2\text{O}$.

175 grammes de sulfocyanate dissous dans 525 grammes d'alcool sont additionnés de 100 grammes de monochloracétone. Le mélange dépose bientôt du chlorure de baryum. Au bout de quelques jours, on filtre à la trompe et on lave à l'alcool. L'alcool évaporé laisse un résidu sirupeux qui est traité à l'ébullition pendant 10 fois son poids d'eau. On abandonne le tout pendant 24 heures. Il se dépose des matières goudroneuses. Le liquide clair, décanté et filtré, est évaporé au bain-marie. Il se sépare une huile quand on voit qu'il ne reste plus qu'un volume d'eau égal à celui de l'huile, on sépare la matière oléagineuse, on la lave et on la sèche dans le vide sur l'acide sulfurique.

La sulfocyanacétone $\text{CH}_3\text{SCAz-CO-CH}_3$ est une huile inodore devenant rouge foncé par une longue exposition à l'air : $d = 1,20$ à 0°.

Peu soluble dans l'alcool et l'éther, elle se décompose par distillation même dans le vide. Elle ne perd pas de poids dans le vide ; aussi peut-on supposer que c'est un polymère. Elle se combine au bisulfite.

Avec le sulfocyanate d'ammonium, elle donne le sulfocyanate de sulfocyanopropimine.

P. A.

Sur les hydrocarbures des tourbes ; par M. E. DURIN (1).

L'auteur ayant obtenu par des distillations de la tourbe dans le vide, avec un courant de vapeur d'eau surchauffée, des produits analogues, non point aux paraffines mais aux acides gras a voulu vérifier si ces composés ne provenaient pas de cires résines préexistant dans les mousses qui, par leur décomposition, avaient formé la tourbe.

L'expérience a pleinement confirmé ces prévisions. Des mousses fraîches, recueillies sur des tourbières des plateaux de Vosges, ont cédé à l'éther 2,10 0/0 d'un extrait cireux identique aux acides gras des tourbes.

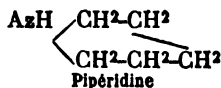
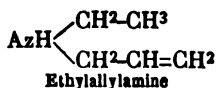
P. A.

(1) Comptes rendus, 1883, t. 96, p. 652.

Sur les dérivés de l'allylamine ;

par MM. C. LIEBERMANN et C. PAAL (1).

Les auteurs exposent dans le présent mémoire la première partie d'un travail dans lequel ils se proposent de transformer l'allylamine ou ses homologues en pipéridine ou ses homologues. Les formules de constitution de l'éthylallylamine et de la pipéridine, montrent l'analogie qui existe entre ces deux groupes de corps :



Les auteurs ont préparé les dérivés éthyliques, propyliques et amyliques de l'allylamine ; pour les obtenir, on traite à froid une molécule de la base par 1 molécule de bromure ou d'iodure alcoolique (iodure d'éthyle, bromure de propyle normal, bromure d'isoamyle) ; on achève la réaction en chauffant au bain-marie d'autant plus longtemps que le reste alcoolique à substituer est plus compliqué ; pour l'éthylallylamine, on suit les indications de Rinne (t. 21, p. 128) ; pour les bases à radical plus élevé, on traite le produit de la réaction par l'eau, et la solution, séparée du bromure non attaqué et alcalisée par la soude, fournit une partie de la base en couche huileuse à la partie supérieure et abandonne l'autre partie à l'éther. Par distillation fractionnée, on sépare les bases tertiaires qui ont pu se former.

Les corps ainsi obtenus sont des liquides incolores ; leur odeur rappelle celle de l'allylamine ; ils sont d'autant moins solubles dans l'eau que leur molécule est plus élevée : l'amyallylamine est insoluble. Leurs solutions chlorhydriques décolorent l'eau de brome, et si l'on sursature ensuite par une base, la liqueur devient laiteuse par suite de la précipitation d'une base huileuse.

Monoéthylallylamine, $\text{C}^2\text{H}^5\cdot\text{C}^2\text{H}^5\cdot\text{AzH}$. Ce corps, déjà obtenu par Rinne, bout à 84-86°.

Son *chloroplatinate* $(\text{C}^2\text{H}^5\cdot\text{C}^2\text{H}^5\cdot\text{AzH}\cdot\text{HCl})^2 \text{PtCl}_4$, cristallise en aiguilles orangées fusibles à 154°-156°. L'*oxalate* cristallise en lamelles incolores peu solubles dans l'alcool.

Diéthylallylamine $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\cdot(\text{C}^2\text{H}^5)\cdot\text{Az}$. Ce corps bout à 110°-113° ; son *chloroplatinate*, cristallise en grandes aiguilles orangées ou

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 523-534.

cristaux du système triclinique, fusibles à 128°-130°, et ne contient pas d'eau de cristallisation.

La *monopropylallylamine*, $C^3H^7.C^3H^5.AzH$, bout à 110-114°; sa densité à 18° est 0,7708; le *chloroplatinate* est orangé.

L'*oxalate acide de propylallylamine*, $C^3H^7.C^3H^5.AzH.C^2O^4H^2$, s'obtient à l'état de précipité blanc cristallin en ajoutant de l'acide oxalique en solution alcoolique à la base; un excès de base redissout le tout, et la solution évaporée laisse déposer le sel neutre en lamelles minces, transparentes, qui chauffées au bain-marie, perdent la moitié de leur base en se transformant en sel acide; ce dernier cristallise dans l'alcool en belles aiguilles peu solubles.

La *dipropylallylamine* $(C^3H^7)^2.(C^3H^5).Az$ bout vers 145°-150°. Son *chloroplatinate*, beau corps orangé, ne contient pas de cristallisation (suivent des données cristallographiques); la solution aqueuse de ce corps, maintenue pendant quelque temps en ébullition, laisse déposer des aiguilles jaune-citron d'un corps de la formule $(C^3H^7)^2.(C^3H^5).Az.HCl.PtCl^3$. Ce composé se réduit sous l'action de la lumière avec séparation de platine; il est assez peu soluble dans l'eau, et dans l'alcool lorsqu'il est sec; il fond à 152°-153°. En même temps que ce corps, il se forme le chlorhydrate d'une base non encore étudiée $(C^3H^7)^2.(C^3H^5).Cl^2.Az.HCl$.

Tous les chloroplatinates allyliques obtenus plus haut donnent lieu à des composés analogues.

Le dérivé du chloroplatinate de monoéthylallylamine, de la formule $(C^2H^5).(C^3H^5).AzH.HCl.PtCl^3$, cristallise en aiguilles jaune-citron, noircissant à 200° et fondant à 220°, avec un dégagement gazeux.

Le composé $(C^2H^5)^2.(C^3H^5).Az.HCl.PtCl^3$, fond à 189°; il cristallise en aiguilles couleur chamois.

Le composé $(C^3H^5)AzH^2.HCl.PtCl^3$ cristallise en aiguilles de couleur jaune d'ocre clair.

Isoamylallylamine $(C^3H^5C^5H^{11})AzH$. Ce corps bout à 148°-153°; sa densité à 18° est 0,7777.

Toutes ces bases allyliques traitées pendant deux ou trois jours au bain d'huile à 130-140° par 3 fois 1/2 leur poids d'acide sulfurique concentré fixent 1 molécule d'eau pour donner de nouvelles bases qu'on sépare par distillation dans un courant de vapeur d'eau. Ces bases possèdent une odeur rappelant celle de la nicotine; leurs chloroplatinates sont très solubles dans

ment constamment dans l'action de la cyanamide sur les acides amidés et qu'il ne se produit pas de créatines. P. A.

Sur des fermentations par schizophytes; par M. A. FITZ (1).

En cultivant sur du glycérate de calcium les microbes de la bouse de vache, l'auteur est parvenu à en isoler un à l'état de pureté qui peut faire fermenter le sucre, la lactose, la mannite et la dulcité, le glycérate calcique, mais qui ne vit qu'en aérobie dans des milieux contenant de la glycérine, de l'érythrite, de la quercite, des lactate, malate, tartrate et citrate de calcium.

Le microbe affecte tantôt une forme bactérienne, longue de 2 à 2 μ ,5 et large de 0,9 à 1 μ , tantôt la forme de micrococcus avec une moindre longueur. Il est mobile et ne forme pas de membrane à la surface du liquide fermentescible; on n'a pas observé sa sporulation. La température la plus favorable à son développement est située vers 37°-40°; vers 45°, il cesse de se multiplier, mais il n'est tué que vers 55°,5-56°.

Par des cultures successives en présence d'oxygène ou sous l'influence d'une température élevée, il perd de plus en plus son pouvoir de ferment. Ces faits très intéressants sont entièrement comparables à l'atténuation des virus, découverts par M. Pasteur.

100 grammes de glycérate de calcium mis à fermenter par ce microbe ont donné, au bout de 9 semaines, une trace d'alcool, 12 π ,7 d'acide acétique avec peu d'acide formique et 3 π ,66 d'acide succinique : 60 grammes du glycérate avaient échappé à la fermentation.

D'autre part, 200 grammes de mannite ont fourni, au bout de six semaines, 22 π ,2 d'alcool éthylique pur, 13 π ,5 d'un mélange d'acide acétique et d'acide formique et une petite quantité d'acide succinique.

A. H.

Sur la fermentation de la cellulose; par M. F. HOPPE-SEYLER (2).

On admet généralement que le gaz méthane qui se dégage de la vase des marais se forme aux dépens de la cellulose, mais à part les expériences de Popoff (*Pflüger's Archiv.*, t. 10, p. 113), il n'existe aucune preuve péremptoire à l'appui de ce

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1883, t. 16, p. 844.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1883, t. 16, p. 122.

fait. L'auteur a tenté cette démonstration en introduisant dans des flacons une quantité connue de boues d'égouts léviguée, dont on avait déterminé, au préalable, la teneur en matières organiques, et spécialement en cellulose, insoluble dans l'alcool, l'éther, les acides et les alcalis étendus ; puis une quantité également connue de cellulose sous forme de papier filtré, et enfin de l'eau distillée. Les flacons étaient fermés par un bouchon portant un tube à dégagement plongeant dans une cuve à mercure et permettant de recueillir les gaz dégagés.

L'expérience a été continuée pendant 13 mois, partie à la lumière, partie dans l'obscurité, et à une température de 20° environ. On a observé un dégagement de gaz d'environ 20 à 25 centimètres cubes par jour, dont les différentes portions ont été soumises à l'analyse. Ces gaz étaient formés en moyenne de 50 0/0 d'acide carbonique, 45 0/0 de méthane et quelques centièmes d'hydrogène ; au total, ils renfermaient à peu près deux fois plus de carbone que la boue mise en expérience, preuve que la cellulose avait fourni le surplus.

A. H.

Sur la fermentation panaire ; par M. G. CHICANDARD (1).

L'auteur réfute la théorie actuelle de la panification : transformation de l'amidon en dextrose et maltose, finalement en maltose, et transformation de cette maltose en principes sucrés, qui subiraient la fermentation alcoolique. Il se fonde sur ce fait que jamais on n'a saccharifié l'amidon à froid, et fait remarquer au contraire que le gluten, auquel on a négligé de faire attention, est directement fermentescible (amidonneries).

D'expériences faites sur les liquides provenant de la macération à froid avec de la farine, de la pâte sur levain, de la pâte sur levûre, et du pain, on peut conclure que : la fermentation panaire consiste en une transformation d'une partie des albuminoïdes insolubles, en peptones ; que l'amidon n'est modifié que par la cuisson qui forme de l'amidon insoluble et de la dextrine ; enfin que l'agent de la fermentation panaire est une bactérie qui se développe normalement dans la pâte, et que la levûre de bière ne fait qu'accélérer ce développement.

P. A.

(1) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 1535.

Note préliminaire sur le bromure d'orthoiodobenzyle et ses dérivés ; par MM. C.-F. MABERY et V.-C. ROBINSON (1).

Le bromure d'orthoiodobenzyle se prépare en partant de l'orthoiodotoluène ; ce corps s'obtient en ajoutant peu à peu une molécule de nitrite de sodium à un mélange refroidi à 0° d'une molécule d'orthotoluidine (10 gr.) avec 2 molécules d'acide sulfurique. En ajoutant ensuite un léger excès d'acide iodhydrique bouillant à 127°, on précipite l'orthoiodotoluène à l'état de liquide huileux qui, après lavage à la soude, à l'acide acétique et à l'eau et après distillation, fournit un liquide bouillant à 211°. Cet orthoiodotoluène, chauffé à 190°-200° et additionné peu à peu de son poids de brome, donne un liquide huileux épais, qu'on lave à la soude et qu'on distille dans un courant de vapeur d'acide bromhydrique. Le produit de la distillation se solidifie à 0°, et on le fait recristalliser dans la ligroïne. Il se dépose alors en prismes aplatis, qui sont très longs lorsque la cristallisation se fait par évaporation lente.

Le bromure d'orthoiodobenzyle C_7H_6BrI , est très soluble dans l'éther, l'alcool chaud, la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme ; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans la ligroïne froide. Sa vapeur irrite les muqueuses ; il est plus volatil que la combinaison para ; il fond à 52°-53° et se sublime à une température plus élevée. L'oxydation par l'acide azotique dilué le transforme en acide orthoiodobenzoïque fusible à 150°-155°.

Le bromure d'orthoiodobenzyle se transforme en nitrite lorsqu'on le fait bouillir avec une solution alcoolique de cyanure de potassium. Ce nitrile, précipité par l'eau, et chauffé pendant 4 heures, à 125°, avec de l'acide chlorhydrique fumant, fournit de l'acide *orthoiodophénylacétique*, corps soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, la ligroïne ; qui cristallise en fines aiguilles fusibles à 95°-96° (ce point de fusion n'est pas donné comme définitif). Le *sel d'argent* est un précipité très peu soluble dans l'eau.

Le bromure d'orthoiodobenzyle, traité par l'ammoniaque alcoolique, fournit une petite quantité d'*orthoiodobenzylamine*, dont le sel de platine répond à la formule $(C_7H_6IAzH_3)^3PtCl_6$. A. F. B.

(1) *American chemical journal*, t. 4, p. 101.

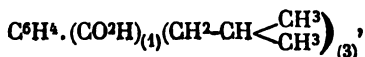
Sur la forme cristalline et la composition du paratoluène-sulfonate de baryum ; par M. Werner KELBE (1).

L'auteur a constaté que lorsqu'on laisse refroidir une solution concentrée de paratoluène-sulfonate de baryum, il se dépose d'abord de belles lamelles, et que, lorsque la solution est arrivée à la température de 30°, elle laisse déposer de longues et fines aiguilles; la composition des lamelles est exprimée par la formule $(C^6H^4-CH^3-SO^3)^2.Ba$; les aiguilles contiennent en plus $3H^2O$, qu'elles perdent à 140°.

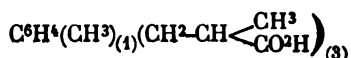
A. F. B.

De l'action oxydante de l'acide azotique étendu sur le méta-isobutyltoluène; par M. Werner KELBE (2).

Le méta-isobutyltoluène, $C^6H^4.(CH^3)_{(1)}(CH^2-CH<\begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix})_{(3)}$, traité par l'acide chromique est transformé en acide isophthalique. L'acide azotique étendu ne donne pas, comme on pourrait s'y attendre, un acide métatoluique, mais un acide contenant le même nombre d'atomes de carbone que l'hydrocarbure primitif. Sa formule de constitution est, soit celle de l'acide méta-isobutylbenzoïque,



soit celle de l'acide méta-tolylisobutyrique,



l'auteur pense que c'est plutôt cette dernière formule qu'il faut lui attribuer. Cet acide cristallise dans l'éther de pétrole en belles aiguilles fusibles à 91°-92°; l'auteur a préparé son sel d'argent, précipité blanc, peu soluble dans l'eau.

A. F. B.

Sur l'oxydation de la métatoluène sulfamide; par M. CHASE PALMER (3).

Le métatoluène-sulfamide se prépare par le procédé de Hübner et Müller, en traitant l'orthobromotoluène par l'acide sulfurique remplaçant dans le sel de sodium, de l'acide sulfo-conjugué obtenu, le brome par l'hydrogène, au moyen de l'amalgame de sodium,

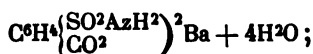
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 621.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 619.

(3) *American chemical Journal*, t. 4, p. 142.

faisant agir le perchlorure de phosphore sur le corps ainsi formé, et faisant bouillir le chlorure obtenu avec de l'ammoniaque concentrée. La métaamide ainsi préparée fond à 90°-91°.

Pour oxyder la métatoluène-sulfamide on en chauffe 5 grammes pendant 20 heures au bain-marie, avec 20 grammes de permanganate de potassium et 500^{cc} d'eau légèrement alcalinisée. On ajoute ensuite quelques gouttes d'acide sulfureux, on filtre et on acidifie par l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi un acide qui cristallise par le refroidissement en lames fusibles à 235° avec décomposition partielle. Le sel de *baryum* répond à la formule



il perd son eau de cristallisation à 120°.

L'*acide metasulfamine-benzoïque*, ainsi préparé est identique avec l'acide obtenu par Limpricht et Uslar et par Engelhardt, auquel ces auteurs ont, à tort, donné le nom d'acide sulfobenzamique.

Le même acide se produit lorsqu'on oxyde la métatoluène-sulfamide au moyen de l'acide chromique; mais l'oxydation est terminée au bout d'une heure (pour 5 grammes d'amide 15 gr. de dichromate de potassium et 20 grammes d'acide sulfurique étendu de trois fois son volume d'eau).

L'oxydation de la métatoluène-sulfamide présente les mêmes caractères que celle de la para-amide, qui s'oxyde facilement dans un milieu acide, difficilement dans un milieu alcalin; c'est l'inverse pour la combinaison ortho.

A. F. B.

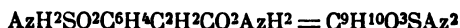
Sur les acides sulfocinnamiques; par M. CHASE PALMER (1).

L'auteur a repris l'étude des deux acides sulfocinnamiques obtenus par Rudnew (t. 19, p. 317) dans l'action de l'acide sulfurique sur l'acide cinnamique, 60 grammes d'acide cinnamique pur, finement pulvérisé, sont dissous peu à peu dans de l'acide sulfurique fumant refroidi (contenant 20 0/0 d'anhydride); on ajoute à la solution cinq ou six fois son volume d'eau, et on neutralise l'acide sulfurique par le carbonate de baryum. Les acides libres restés dans la liqueur sont ensuite saturés par l'hydrate de baryum, et la solution concentrée laisse déposer d'abord le sel

(1) *American chemical Journal*, t. 4, p. 161-169.

de baryum de l'acide para, en longues aiguilles, puis le sel de l'acide méta (?), beaucoup plus soluble.

Parasulfocinnamide. — Le parasulfocinnamate de baryum est transformé en sel de potassium par le carbonate de potassium, et le sel de potassium est chauffé avec du perchlorure de phosphore. Le chlorure acide, qui se solidifie par le refroidissement est transformé en amide par un traitement à l'ammoniaque concentrée. Après plusieurs cristallisations dans l'eau chaude, on obtient des aiguilles fusibles à 218°, répondant à la formule



Cette amide oxydée par l'acide chromique donne lieu à une réaction violente et fournit l'acide *parasulfamidobenzoïque*, qui se décompose, sans fondre à 280°; cet acide est soluble dans l'eau chaude; son sel de baryum, soluble dans l'eau, contient une molécule d'eau de cristallisation, qu'il perd à 120°.

Acide parasulfamidocinnamique $\text{AzH}^2.\text{SO}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{C}^3\text{H}^2.\text{CO}^2\text{H}$. — Cet acide se prépare en chauffant au bain-marie la parasulfocinnamide avec une lessive de soude; lorsque le dégagement d'ammoniaque a cessé, on neutralise par l'acide chlorhydrique, on filtre; puis on acidifie par l'acide chlorhydrique; il se forme un précipité cristallin, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante; on obtient ainsi de longues aiguilles, peu solubles dans l'eau et l'éther, solubles dans l'alcool, se décomposant sans fondre à 250°.

Le sel de baryum est très soluble dans l'eau; il contient $2\text{H}^2\text{O}$; le sel de calcium, moins soluble, contient 1 molécule d'eau; tous deux perdent leur eau de cristallisation à 120°.

9 grammes d'acide parasulfamidocinnamique chauffés pendant quatre ou cinq heures, avec 20 grammes de dichromate de potassium et 30 grammes d'acide sulfurique étendu de trois fois son volume d'eau, fournissent l'acide parasulfamidobenzoïque dont il a été question plus haut.

L'acide qui se produit en même temps que l'acide parasulfamidobenzoïque et que Rudnew admet être l'acide méta n'est pas un acide orthosulfocinnamique; en effet, si on le transforme en sulfamide et qu'on oxyde ce dernier corps par le permanganate de potassium, on obtient un produit qui diffère entièrement de l'anhydride orthosulfamidobenzoïque (t. 33, p. 76); la même

sulfamide, fondue avec de la potasse, ne donne pas d'acide salicylique.

Ces résultats négatifs ne suffisent pas pour qu'on puisse admettre que l'acide en question soit une combinaison méta.

A. F. B.

Sur le benzoyle-mésitylène; par M. E. LOUISE (1).

La méthode de MM. Friedel et Crafts avait déjà fourni à l'auteur le benzyle-mésitylène (p. 529). Elle lui a permis d'obtenir également le *benzoyle-mésitylène*.

On projette peu à peu du chlorure d'aluminium (3 ou 4 gramm.) dans un mélange de 20 grammes de chlorure de benzoyle et 120 grammes de mésitylène chauffés à 100°. Quand le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, on verse la masse dans l'eau. Il se sépare pour le repos un liquide qui surnage. On le distille. Le mésitylène passe d'abord, puis le thermomètre monte rapidement, et c'est au-dessus de 360° que l'on recueille un produit épais, qui est encore jaunâtre après rectification.

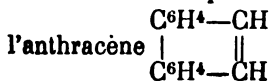
Le corps, qui a pour formule $C^6H^5-CO-C^6H^3(CH^3)_3$, fond à 29°, mais peut être amené à l'état de surfusion jusqu'à 40°. Il est soluble dans les dissolvants ordinaires organiques.

F. A.

Nouveau mode de formation de l'anthracène;

par M. O. HENZOLD (2).

On chauffe au réfrigérant ascendant un mélange d'éther benzyléthylique $C^6H^5.CH^2OC^2H^5$ et d'anhydride phosphorique, puis, lorsque la réaction vive qui se produit tout d'abord est calmée, on soumet la masse à la distillation. Il se dégage de l'éthylène, et il passe un liquide huileux qui cristallise en partie dans le récipient : les cristaux, purifiés par sublimation et par cristallisation, fondent à 208° et présentent la composition et les propriétés de

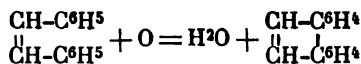


Suivant l'auteur, il se produirait tout d'abord du stilbène $C^6H^5-CH=CH-C^6H^5$, qui s'oxyderait aux dépens de l'acide

(1) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 499.

(2) *Journal für praktische Chemie*, (2), t. 27, p. 518.

phosphorique, suivant l'équation.



Il appuie cette manière de voir sur ce que le produit de la réaction renferme de notables quantités d'acide phosphoreux.

AD. F.

Recherches sur le mésitylène; par M. G. ROBINET (1).

L'action du chlore sur le mésitylène chauffé jusqu'à 215° donne deux dérivés chlorés dans la chaîne latérale.

Le monochlorure $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)_2\text{CH}^2\text{Cl}$ est un liquide bouillant à 215°-220°.

Le dichlorure $\text{C}^6\text{H}^3, \text{CH}^3(\text{CH}^2\text{Cl})_2$ fond à 41°,5 et bout à 260°-265°. Il se saponifie par l'acétate de soude.

Le brome fournit facilement le corps $\text{C}^6\text{H}^3.\text{CH}^3(\text{CH}^2\text{Br})_2$, on l'obtient en refroidissant les portions qui distillent dans le vide entre 178 et 190°. Il fond à 66°,3, est soluble dans l'éther et dans l'alcool. Il pique fortement les yeux.

26 grammes de monochlorure, 17 grammes d'acétate de sodium et 16 grammes d'acide acétique chauffés quatre heures à 140°-150° en tube scellé, donnent une masse noire qui, épuisée par l'éther, filtrée et traitée par la potasse faible, donne l'éther acétique.

Saponifié par la baryte, cet éther donne un liquide d'une odeur agréable, qui est probablement l'alcool mésitylénique.

Un mélange d'acétate et de chlorure chauffé deux heures au réfrigérant ascendant avec de l'acide azotique, étendu de deux fois son volume d'eau, donne des cristaux par le refroidissement. La masse filtrée à la trompe fournit en outre une huile dense qui se combine au bisulfite. C'est donc une aldéhyde.

Les cristaux, purifiés par cristallisation dans l'eau chaude, ont été identifiés avec l'acide mésitylénique déjà décrit.

Enfin le monochlorure chauffé à 120° en tube scellé avec une fois et demie son poids de cyanure de potassium en solution alcoolique, noircit et forme un dépôt abondant. On reprend ce dépôt par l'alcool et on fait bouillir avec de la potasse pendant

(1) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 500.

six heures au réfrigérant ascendant. L'acide sulfurique sépare des cristaux fusibles à 97°, solubles dans l'alcool et l'éther.

C'est l'acide *diméthylphénylacétique* $C^6H^3(CH^3)_2CH^2-COOH$.

P. A.

Sur une tribromhydrine aromatique ; par M. Alb. COLSON (1).

En traitant le mésitylène à l'ébullition par du brome, on obtient une huile dont les portions distillées dans le vide de 210° à 220°, présentent la composition $C^6H^3(CH^2Br)^3$. Ce corps fond à 94°5, il est soluble dans l'alcool bouillant, l'éther, la benzine.

Le dérivé monobromé $C^6H^3(CH^3)_2CH^2Br$ bout à 230° et fond à 38°3.

Le dérivé dibromé a déjà été obtenu par M. Robinet. P. A.

Sur un dérivé trisulfoné du β -Naphtol ; par M. J. LEWINSTEIN (2).

L'auteur a obtenu un naphtol trisulfoné qui présente la singulière propriété de se combiner aux corps diazoïques, sauf le diazoxylène. On le prépare en chauffant à 78°-80° une partie de naphtol avec deux parties d'acide sulfurique, il se forme ainsi un dérivé monosulfoné, et en élevant la température jusque vers 120°, on produit un dérivé disulfoné ; finalement, par l'addition de deux parties d'acide formant à 40 0/0 SO^3 et en chauffant à 150°, on parvient à transformer le dérivé disulfoné en dérivé trisulfoné. L'auteur admet que le naphtol trisulfoné, dont la préparation a été brevetée par M. Limbach (3), est isomère du corps mentionné précédemment.

Dans une note parue plus récemment encore (4), M. Limbach s'élève contre cette assertion ; d'après ses recherches, on ne parvient à obtenir qu'un seul et même naphtol trisulfoné qui peut se combiner au diazoxylène, quoique plus lentement que le naphtol disulfoné ordinaire.

G. DE B.

Sur la synthèse de l'acide dihydronaphtoïque ;

par M. H. DE PECHMANN (5).

On mélange une partie d'éther acétyl-acétique benzylé avec

(1) *Comptes rendus*, t. 96, p. 713.

(2) *Deutsches chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 462.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 981.

(4) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 726.

(5) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 516.

six-huit parties d'acide sulfurique concentré additionné de quelques gouttes d'eau. Après un repos de quelques heures, on verse le tout dans l'eau froide ; il se sépare une poudre blanche, ténue, qu'on purifie par cristallisation dans l'éther. Ce corps est l'acide dihydronaphtoïque. Oxydé par le permanganate de potassium, il fournit de l'acide phtalique. Distillé sur de la chaux sodée, il fournit un hydrocarbure bouillant à 199°-201°, dont la formule est $C^{10}H^{10}$. C'est de la *dihydronaphtaline*, probablement identique au corps obtenu par M. Berthelot en faisant agir l'acide iodhydrique sur la naphthaline.

G. DE B.

Sur les dérivés de l'acide α -naphtoïque ; par M. P. BÉSSNECK (1).

La transformation de l' α -*naphtoylformamide* fusible à 151° (*Bull. t. 29*, p. 49) en *acide naphtoylformique*, $C^{10}H^7CO.CO.OH$ s'effectue le mieux en faisant bouillir pendant une heure l'amide avec HCl étendu. On épuise la liqueur par l'éther, on transforme l'acide en sel potassique que l'on décompose par l'acide chlorhydrique. Il se forme un trouble laiteux et, au bout de quelque temps, il se dépose de fines aiguilles de l'acide naphtoylformique. On le purifie par cristallisation dans la ligroïne qui ne le dissout que difficilement. L'acide naphtoylformique fond à 113°,5 ; sa solution benzénique se colore en brun par l'acide sulfurique concentré ; l'addition d'eau fait virer la couleur en rouge carmin. Il est très soluble dans l'eau ; traité par l'amalgame de sodium, il se transforme en *acide α -naphtylglycolique* qui cristallise en lamelles.

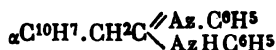
Chauffé à 160° avec du phosphore amorphe et un excès de HI, il se transforme en *acide α -naphtyl-acétique* $C^{10}H^7.CH^3.CO.OH$; ce corps est peu soluble dans l'eau froide ; il cristallise en magnifiques aiguilles soyeuses, incolores, fusibles à 131° ; solubles dans l'éther, l'alcool, la benzine et l'acide acétique.

α -*Naphtyl-acétamide* $C^{10}H^7.CH^3.CO.AzH^3$. — En faisant agir PCl^5 sur l'acide naphtylacétique, il se forme le chlorure d'acide qui traité par le carbonate d'ammonium, fournit l'amine en question. On purifie le produit par cristallisation dans l'alcool bouillant. On obtient des aiguilles incolores, fusibles à 180°-181° ; insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude, C^6H^6 , CS^2 , l'éther et l'acide acétique. La potasse alcoolique ou aqueuse ne les attaque pas.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 639.

Le nitrile de l'acide α -naphtyl-acétique, s'obtient en petite quantité en distillant l'amide avec P_2O_5 . C'est une huile jaune qui bout au dessus de 300° .

En faisant agir 2 molécules de PCl_3 sur 3 molécules d'acide naphtylacétique et 6 molécules d'aniline, on obtient l' α -naphtyl-éthényl-diphényl-diamine



sous forme d'aiguilles incolores, fusibles à $190^\circ,5$, solubles dans les acides et les dissolvants usuels.

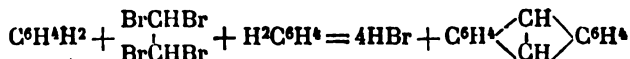
Le dérivé correspondant de l'acide naphthoïque, l' α -naphtyl-méthényl-diphényl-diamine $C^{10}H^7.C \begin{array}{l} \nearrow Az.C^6H^5 \\ \searrow AzH.C^6H^5 \end{array}$, forme des aiguilles incolores, fusibles à $183^\circ,5$. G. DE B.

De l'action du bromure d'aluminium sur un mélange de benzine et de dibromure d'acétylène symétrique;
par M. R. ANSCHUTZ (1).

En faisant agir le dibromure d'acétylène sur la benzine en présence de Al_2Br_6 , on ne parvient pas à décélérer dans les produits de la réaction du stilbène; en revanche, on y trouve du dibenzyle en assez grande quantité. Outre ce corps, il se forme une petite quantité d'anthracène. G. DE B.

Sur une nouvelle synthèse de l'anthracène; par MM. R. ANSCHUTZ et F. ELTZBACHER (2).

En faisant réagir l'acétylène tétrabromé sur la benzine en présence de Al_2Cl_6 , il se forme un hydrocarbure peu soluble dans les dissolvants usuels, qui est identique avec l'anthracène. Sa formation peut s'expliquer par l'équation suivante :



Ce mode de formation constitue la première démonstration directe de la liaison des deux atomes de carbone centraux de l'anthracène. G. DE B.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 622.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 623.

Sur la formation de bases tertiaires au moyen d'acides organiques et d'amines; par M. Aug. BERNTHSEN (1).

L'auteur a repris l'étude de la base $C^{19}H^{13}Az$ décrite dans un mémoire précédent (*Bull.* t. 39, p. 478). Ce corps se forme en grande quantité (48 0/0 de la théorie) en chauffant un mélange de diphenylamine, d'acide benzoïque et de $ZnCl^2$.

Cette réaction doit être généralisée; les acides organiques réagissent sur la diphenylamine en donnant des bases analogues à la base $C^{19}H^{13}Az$; avec l'acide formique, par exemple, on obtient un corps de la formule $C^{19}H^9Az$, avec l'acide acétique une base en $C^{14}H^{11}Az$. En opérant avec l'acide phtalique ou d'autres acides polybasiques, ainsi qu'avec d'autres amines secondaires, on arrivera probablement à préparer une série de corps intéressants.

G. DE B.

Sur le cymène du camphre et sur un deuxième acide sulfonique du paracymène; par M. P. SPICA (2).

M. Paterno en préparant le sel de baryum de l'acide sulfoné du cymène du camphre, a obtenu une petite quantité d'un sel moins soluble, qui cristallise en lamelles blanches; ces cristaux renferment 1 molécule ou $1 \frac{1}{2}$ molécule d'eau de cristallisation.

Quelque temps après, MM. Paterno et Spica ont obtenu, outre le sel barytique ordinaire, un sel plus soluble, contenant 12,02 0/0 d'eau. Ce corps paraît également avoir été préparé par Jacobsen.

M. Claus a réussi à préparer l'ortho- et le méta-cymène; d'après cet auteur, le paracymène fournit deux acides monosulfonés; le sel barytique qui correspond au nouvel acide est plus soluble que le sel ordinaire; il contient également 3 H^2O . L'acide libre fond à 131° .

L'auteur a repris cette étude en opérant sur des quantités considérables de produit. Le cymène a été préparé par l'action d'un mélange de S et de phosphore amorphe sur le camphre. Le sel de sodium du dérivé sulfoné provenant du sel de Ba à 1 molécule H^2O obtenu avec ce cymène, a été chauffé à 190° - 200° en présence de l'acide chlorhydrique concentré. On a obtenu ainsi du *méta-cymène*. Il résulte de ces recherches que le cymène obtenu

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 767.

(2) *Gazzetta chimica italiana*, t. 12, p. 482.

par l'action de P et S sur le camphre est un mélange de p- et de m-cymène où le paracymène domine et que le sel de Ba contenant 1 molécule H²O du dérivé sulfoné, dérive non du paracymène, mais de l'hydrocarbure correspondant appartenant à la série *méta*.

G. DE B.

Sur le métacymène et sur un nouveau thymol;

par M. P. SPICA (1).

En traitant le cymène du camphre par la monochlorhydrine sulfurique, l'auteur a obtenu un acide sulfoné, dont le sel de Ba est peu soluble et cristallise avec 1 molécule H²O (V. mémoire précédent). Le cymène obtenu par décomposition du sel de Na avec HCl bout à 173°,2-174°,2 (corr.). D=0,8728 à 0°. Cet hydrocarbure donne par oxydation de l'acide métatoluique C⁶H⁴ < $\begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CO}^2\text{H} \end{smallmatrix}$ (P. de fus. 106°-107°), qui, traité par CrO³, se transforme par oxydation ultérieure en acide isophthalique C⁶H⁴(CO²H)².

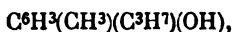
L'acide sulfoné libre forme des prismes fusibles à 86°-87°.

Le chlorure forme une huile épaisse, qui, chauffée avec de l'ammoniaque alcoolique, fournit l'amide



sous forme de lamelles, fusibles à 75°-75°,5.

Le sel de potassium de l'acide sulfoné, fondu avec deux fois son poids de KOH, donne le *phénol* correspondant,



isomère avec le thymol.

Ce corps forme un liquide incolore, bouillant à 227°,5-229°,5 (P=758^{mm}), dont la densité est 1,001 à 0°. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Son *éther éthylique* bout à 227°,2-229°,2, il est doué d'une odeur de fleur d'oranger. Sa densité est 0,939 à 0°.

G. DE B.

Sur l'acide lapachique; par M. E. PATERNO (2).

On extrait l'acide lapachique d'un bois de teinture connu sous le nom de *Lapacho*; ce végétal appartient à la famille des *Bignoniacées* et croit dans l'Amérique du Sud.

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 12, p. 543.

(2) *Gazzetta chimica italiana*, t. 12, p. 337-392.

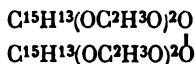
Pour l'isoler, on traite la sciure du bois par le carbonate de sodium ; la dissolution d'un rouge-sang est précipitée par HCl. On obtient un précipité jaune d'acide lapachique (8° du poids du bois employé) qu'on purifie par des cristallisations répétées dans l'éther et la benzine. Ainsi préparé, il forme de petits prismes d'un jaune-serin, fusibles à 138°.

L'acide lapachique forme des sels bien caractérisés d'une couleur rouge. Sa formule est $C^{15}H^{14}O^3$.

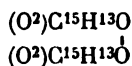
Traité par le brome en dissolution acétique, l'acide donne un dérivé monobromé, $C^{15}H^{13}BrO^3$, qui cristallise en lamelles d'un rouge-orange, fusibles à 139°-140°. Ce dérivé bromé ne possède pas des propriétés acides ; il est insoluble dans les alcalis à froid. Chauffé avec KNO^3 , il donne de l'acide phtalique.

Un mélange d'anhydride acétique et d'acétate de sodium agit sur l'acide lapachique en le transformant en un dérivé monoacétylé, $C^{15}H^{13}O^3(C^2H^3O)$, qui cristallise en prismes d'un jaune de soufre, fusibles à 82°-83°. Le brome décompose le dérivé acétylé ; l'acétyle est remplacé par le brome, et on obtient le corps bromé mentionné précédemment ; l'acide nitrique le transforme en acide acéto-mononitro-lapachique $C^{15}H^{12}O^3(AzO^2)(C^2H^3O)$, qui cristallise dans la benzine en lamelles rouges, fusibles à 168°-168°.

Si on prolonge l'action du mélange d'anhydride acétique et d'acétate de sodium sur l'acide lapachique, on obtient un dérivé diacétylé qui cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 131°-132° ; ce corps ne régénère pas l'acide lapachique lorsqu'on le chauffe avec des alcalis ; l'auteur lui attribue la formule



La potasse alcoolique le décompose toutefois ; il se forme une nouvelle substance, qui cristallise en aiguilles orangées, fusibles à 140°-141°, dont la formule est probablement



L'acide nitrique transforme le dérivé diacétylé en un mélange de deux corps nitrés isomères ; le premier cristallise en aiguilles rouges, fusibles à 147°-148° ; l'autre, moins soluble dans l'éther, forme des aiguilles jaunes, qui fondent à une température un peu plus élevée.

L'acide lapachique, oxydé par le permanganate de potassium, fournit une petite quantité d'acide oxalique; l'acide nitrique ($D=1.38$) le transforme presque quantitativement (750/0) en acide phthalique.

Distillé sur la poudre de zinc, l'acide lapachique fournit de la naphthaline, et un hydrocarbure bouillant à 250° qui est probablement un homologue de la naphthaline. Les corps gazeux qui prennent naissance appartiennent à la série du butylène et de l'hexylène.

Action des réducteurs. — La poudre de zinc et la potasse réduisent rapidement l'acide lapachique; il se forme un dérivé hydrogéné, qui fond vers 100° , et cristallise en aiguilles incolores; il n'a pu être obtenu à l'état de pureté.

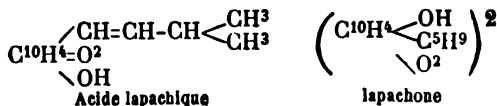
L'acide iodhydrique et le phosphore amorphe agissent énergiquement sur l'acide lapachique; il se forme un hydrocarbure bouillant à 304° - 306° , qui paraît être de l'*amyl-naphtaline* $C^{10}H^7.C^5H^{11}$. Le composé picrique fond à 140° - 141° .

En dissolvant à froid une partie d'acide lapachique dans quatre parties d'acide sulfurique concentré et en versant la liqueur rouge-brune dans l'eau, il se sépare des flocons orangés, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. On obtient des aiguilles rouge-orangé, fusibles à 155° - 156° , que l'auteur nomme *lapachone*. Ce corps a pour formule $C^{15}H^{14}O^3$; il est polymère ou isomère avec l'acide lapachique.

La lapachone est insoluble dans l'eau, soluble dans la benzine et l'alcool bouillants. Elle ne forme pas de sels avec les alcalis. Chauffée avec un mélange d'anhydride acétique et d'acétate de sodium, elle se transforme en un corps presque insoluble dans tous les dissolvants, qui cristallise en lamelles à éclat bronzé; c'est probablement un anhydride de la lapachone de la formule $C^{20}H^{16}O^3$.

L'acide lapachique est identique avec l'*acide taiguique* de M. Arnoudon et avec la *græenhartine* de M. Stein.

L'auteur attribue, en définitive, à la lapachone et à l'acide lapachique, les formules de structure suivantes :



G. DE B.

**Sur les chlorhydrates liquides de térébenthène ;
par M. Ph. BARBIER (1).**

On n'avait encore étudié que les chlorhydrates cristallisés de térébenthine qui donnent naissance, par soustraction de HCl, à des camphènes solides.

L'étude actuelle porte sur les chlorhydrates liquides.

I. Le térébenthène gauche, dissous dans l'alcool et traité par HCl, fournit un liquide qui est une combinaison de



En précipitant par l'eau, séchant et distillant dans le vide, on obtient un liquide incolore, d'une odeur douceâtre, nullement camphrée, bouillant à 120° sous une pression de 0^m,045. Ce chlorhydrate a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_d = -6^{\circ}51'$. La densité est 1,016. L'indice de réfraction est $n_d = 1.4826$. L'acide chlorhydrique en dissolution étherée ne donne pas de bichlorhydrate. Traité à 180° par une dissolution alcoolique de potasse, il fournit un carbure liquide $C^{10}H^{16}$ très fluide, possédant une odeur amylique, qui, par oxydation à l'air, se change en celle des zestes de citron. Par HCl, il fournit un mélange de monochlorhydrates solide et liquide.

Ce nouveau térébenthène est lévogyre $[\alpha]_d = -19^{\circ}9'$. Il bout à 157°. $D_0 = 0,8812$. $n_d = 1,4692$.

II. Le chlorhydrate liquide, qui prend naissance en même temps que son isomère solide par l'action du gaz chlorhydrique sur le térébenthène, soumis à des fractionnements dans le vide, ne laisse plus rien déposer dans un mélange réfrigérant.

Il bout à 120° sous une pression de 0^m,040;

$$d_0 = 1,017. n_d = 1,4083. [\alpha]_d = -29^{\circ}$$

Traité par la potasse alcoolique, il fournit un carbure liquide, incolore, très mobile, d'une odeur légèrement citronnée.

Point d'ébullition 157°. $D_0 = 0,8815$. $n_d = 1,4704$. $[\alpha]_d = -40^{\circ}$ P. A.

Sur quelques dérivés phénoliques ; par M. L. HENRY (2).

I. L'oxyde de phényléthyle monochloré $C^6H^5OCH^2-CH^2Cl$. s'obtient par l'action du phénol potassé sur le chlorobromure d'éthy-

(1) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 1066.

(2) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 1233.

lène. Il se présente en lamelles hexagonales du système clinorhombique, il fond à 25° et bout à 221° (754^{mm}). Insoluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool, l'éther, etc. Il se forme en même temps de l'éthylène monochloré et du *phénol éthylénique*.

Mais le rendement est avantageux.

Son isomère, l'oxyde d'éthylphényle monochloré $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}-\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl}$ bout à 210° .

II. L'*éthylène phényléthyloxy* $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}-\text{CH}^2-\text{CH}^2\text{OC}^6\text{H}^5$ résulte de l'action en vase clos de la potasse alcoolique sur le composé précédent.

Cet éther phénolique est un liquide d'odeur éthérée, insoluble dans l'eau. $d = 1,018$. Il bout à 230° .

Le corps $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}-\text{CH}^2-\text{CH}^2\text{Br}$ de M. Weddige (1) réagit plus facilement. Mais la réaction est moins nette. Il se produit en même temps un liquide bouillant à 170° , non saturé, qui est probablement l'éthylène oxyphénylique $\text{CH}^2=\text{CHOC}^6\text{H}^5$.

III. L'*oxyde de phénylallyl monobromé* $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}-\text{CH}^2-\text{CBr}=\text{CH}^2$ résulte de l'action du phénol potassé sur le bromure d'allyle monobromé $\text{CH}^2\text{Br}-\text{CBr}=\text{CH}^2$ bouillant à 142° .

C'est un liquide d'une saveur amère et piquante, d'une densité = 1,4028, bouillant à 240° .

IV. L'*oxyde de phénylpropargyle* $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}-\text{OC}^3\text{H}^3$ s'obtient par l'action de la potasse alcoolique sur le composé précédent. C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau. La densité est 1,246. Il bout vers 210° en s'altérant.

P. A.

Sur les acides sulfonés de l'hydroquinone; par M. A. SEYDA (2).

Préparation de l'hydroquinone. L'auteur a légèrement modifié le procédé de M. Nietzki en se servant de dichromate en solution.

Voici le mode opératoire :

On dissout 1 partie d'aniline dans un mélange de 8 parties d'acide sulfurique et 10 parties d'eau. On laisse refroidir et on ajoute peu à peu $3\frac{1}{2}$ parties de $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$, dissous dans 20 parties d'eau. Au bout de 12 heures, on épuise par l'éther.

Par évaporation du dissolvant, on obtient de la quinone d'une couleur jaune verdâtre; en épuisant deux fois par l'éther on arrive à un rendement de 60 0/0.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. 24, p. 242; 1881.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 687.

La transformation en hydroquinone s'effectue en faisant passer un courant de SO_2 dans deux parties d'eau tenant en suspension 1 partie de quinone ; tout entre en dissolution, on décolore par le noir animal et on épuise par l'éther.

Acide hydroquinone-monosulfonique. On chauffe pendant trois heures à 50° une partie d'hydroquinone avec huit parties d'acide sulfurique. On isole l'acide en passant par le sel de Ba ou le sel de Pb qu'on prépare d'après les méthodes usuelles. Il forme une masse cristalline déliquescence, qui est colorée en bleu fugace par Fe^3Cl^6 .

Le sel de Ba forme une poudre amorphe, anhydre, soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool étendu. *Le Fe^3Cl^6* le colore à froid en bleu, à chaud en vert-jaunâtre, qui ne tarde pas à virer au brun foncé.

Le sel de zinc cristallise en aiguilles concentriques, qui renferment $4\text{H}_2\text{O}$; il est soluble dans l'eau froide et l'alcool.

Le sel de potassium cristallise facilement. Il est anhydre et est assez difficile à préparer à l'état de pureté.

Le sel de sodium cristallise en octaèdres microscopiques.

Acide hydroquinone-disulfonique. On prépare ce corps en chauffant pendant une heure à 100° - 110° une partie d'hydroquinone et cinq parties d'acide sulfurique fumant. L'acide, isolé au moyen du sel de Ba, cristallise en longues aiguilles déliquescences douées d'une saveur astringente.

Le sel de Ba cristallise avec $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'alcool.

Le sel de zinc cristallise en aiguilles concentriques qui renferment $6\text{H}_2\text{O}$. Il est soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'alcool absolu. La lumière solaire le colore en rose.

Le sel de potassium cristallise en longs prismes qui renferment quatre molécules d'eau.

Le sel de sodium se présente sous forme d'une poudre amorphe, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le sel de plomb est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique et l'acide tartrique.

L'auteur admet avec M. Graebe qu'il existe deux dérivés disulfonés de l'hydroquinone :

- 1°. — L'acide α -disulfoné dérivant de l'acide quinine ;
- 2°. — L'acide β -obtenu au moyen de l'hydroquinone.

Les dérivés mono et disulfonés de l'hydroquinone, fondus avec la potasse caustique, régénèrent de l'hydroquinone ; à une température plus élevée, il y a dégagement d'hydrogène.

L'hydroquinone monosulfonate de K, chauffé à 180° avec de l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique, régénère de l'hydroquinone, avec formation de sulfate.

Ce même sel, chauffé à 160° avec une dissolution alcoolique de cyanure de potassium donne une petite quantité d'un acide cristallin, qui se dissout en bleu foncé dans les alcalis. G. DE B.

Sur les propriétés des cyanates des trois phénylène-diamines ;
par M. Em. LELLMANN (1).

Les cyanates des phénylène-diamines sont des corps très peu stables ; déjà à la température ordinaire ils subissent une transposition moléculaire et se transforment en *phénylène-di-urées*.

L'*ortho-phénylène-di-urée* $C^6H^4(AzH.CO.AzH^2)^2$ s'obtient en dissolvant dans l'eau parties égales de chlorhydrate d'*ortho-phénylène-diamine* et de cyanate de potassium ; au bout de quelque temps, le liquide se prend en une masse cristalline, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool étendu et chaud. On obtient de fines aiguilles, fusibles à 290°, solubles dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique, peu solubles dans le chloroforme, la benzine et l'éther. Le dérivé *para* se prépare d'une manière analogue. Il est très peu soluble dans les dissolvants usuels et se décompose à une haute température sans entrer en fusion. G. DE B.

Sur le métanitrophénylsénévol ; par M. H. STEUDEMANN (2).

On sait qu'on a essayé en vain de préparer les dérivés nitrés du phénylsénévol. L'auteur est parvenu à obtenir un corps méthanitré par voie indirecte, en partant de la métanitrosulfocarbanilide $CS \begin{cases} AzH.C^6H^4AzO^2 \\ AzH.C^6H^5. \end{cases}$

On dissout cette substance dans l'anhydride acétique à chaud, on ajoute de l'eau et on fait bouillir pendant quelque temps. La réaction est très complexe. Il se sépare une huile qui cristallise en partie par le refroidissement ; les cristaux sont pressés pour les débarrasser du sénévol qui les imprègne et purifiés par dis-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 592.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 548.

tillation dans un courant de vapeur d'eau. Il passe un liquide incolore, qui se solidifie en cristaux fusibles à 58° : c'est le métanitrophénylsénévol. Ce corps est soluble dans l'alcool, l'éther, et l'acide acétique, insoluble dans l'eau. L'alcool bouillant le transforme en *nitrophényléthyluréthane* $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OC}^3\text{H}^5 \\ \text{AzH.C}^6\text{H}^4\text{AzO}^3 \end{smallmatrix}$ fusible

à 115°. L'alcool méthylique fournit le *dérivé méthylé* correspondant, qui forme de petites aiguilles brillantes, fusibles à 119°-120°.

Le métanitrophénylsénévol, traité par l'aniline en solution alcoolique, régénère la métanito-sulfocarbanilide. La m-nitraniline fournit dans les mêmes conditions la *m-dinitro-diphénylsulfo-urée* $\text{CS}(\text{AzH.C}^6\text{H}^4\text{AzO}^3)_2$. L'ammoniaque alcoolique, finalement, transforme le phénylsénévol nitré en *méta-nitrophénylsulfo-urée*, $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{AzH}^3 \\ \text{AzH.C}^6\text{H}^4\text{AzO}^3 \end{smallmatrix}$ qui forme des cristaux d'un jaune-citron fusibles à 157°-158°, 5.

G. DE B.

Sur la transformation des phénols en nitriles et en acides carbonés; par M. V. MERZ (1).

Il y a déjà fort longtemps (1854), Scrugham a démontré qu'en distillant sur du cyanure de potassium le phosphate neutre de phényle (obtenu avec le phénol et PhCl^3), on obtient du benzonitrile.

L'auteur a engagé M. Heim à reprendre cette étude. Les nitriles ainsi obtenus fournissent par saponification les acides correspondants. On a obtenu ainsi les acides benzoïque, toluïque et naphthoïque en partant du phénol, du crésylol et des deux naphthols.

Les rendements sont loin d'être théoriques; ils sont suffisants toutefois, pour permettre d'une manière pratique la transformation des phénols en acides carboxylés correspondants.

La description détaillée des expériences formera l'objet d'une publication ultérieure.

G. DE B.

Sur les dérivés nitrés et amidés de la benzine-sulfanilide et de la benzine-sulfoparatoluide; par M. E. LELLMANN (2).

On prépare les dérivés nitrés des anilides et des toluides de l'acide phénylsulfureux soit en nitrant les anilides ou les toluides

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 10, p. 512.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 10, p. 594.

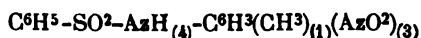
elles-mêmes, soit en faisant agir le chlorure phénylsulfureux sur les nitranilines ou les nitro-toluidines.

Benzine-sulfanilide orthonitrée $C^6H^5-SO^2-AzH_{(1)}C^6H^4.AzO^2_{(3)}$. Pour obtenir ce corps on chauffe au bain-marie une dissolution benzénique d'o-nitraniline avec du chlorure phénylsulfureux. Au bout de quelque temps la liqueur se solidifie en une masse cristalline qu'on filtre à la lampe et qu'on lave à la ligroïne. Ces cristaux sont constitués par du *chlorhydrate d'orthonitraniline*. Ce sel est insoluble dans la benzine, la ligroïne; il se décompose à l'air humide et lorsqu'on le chauffe à 155°.

Le liquide mère débarrassé de la ligroïne et de la benzine se prend au bout de quelques jours en une masse cristalline qu'on purifie par cristallisation de la ligroïne. On obtient des lamelles jaunes fusibles à 104°, solubles dans l'alcool, l'acide acétique, le chloroforme et la benzine.

Le dérivé *méta* correspondant, ainsi que le dérivé *para* se préparent d'une manière analogue en partant de la méta ou de la paranitraniline; le premier fond à 131°-132°, le second à 139°.

Benzine-sulfoparatoluide métanitrée



On peut obtenir ce corps soit en partant de la métanitroparatoluidine fusible à 116° et de $C^6H^5SO^2Cl$ soit par nitration directe de la benzine-sulfoparatoluide. Dans ce dernier cas on traite à froid par $HAzO^3(D=1.43)$; on précipite par l'eau; il se sépare une huile qui ne tarde pas à se solidifier; on purifie la substance par cristallisation dans l'alcool chaud. On obtient des cristaux cubiques, fusibles à 99°, solubles dans l'alcool et l'acide acétique, peu solubles dans la ligroïne.

La potasse alcoolique ne les décompose pas.

Dérivé dinitré. On l'obtient en nitrant la benzine-sulfoparatoluide avec $HAzO^3(D=1.47)$ en refroidissant avec soin. On précipite par l'eau et on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. Prismes d'un jaune-clair, fusibles à 173°, solubles dans la benzine et l'alcool chauds. Chauffé à 170°-180° en vase clos avec HCl il donne la dimétanitroparatoluidine fusible à 166°.

Benzine-sulfanilide orthoamidée $C^6H^5-SO^2-AzH-C^6H^4-AzH^2$. S'obtient par réduction du dérivé nitré correspondant par Sn et HCl. La base libre est soluble dans le carbonate de sodium. Elle cristallise dans l'alcool à 50 0/0 en longues aiguilles incolores, fusi-

bles à 168°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Le chlorhydrate est anhydre et soluble dans l'eau.

Benzine-sulfoparatoluide orthoamidée



se prépare d'une manière analogue au corps précédent. Le chlorhydrate, quoique très soluble reste presque en totalité dans le sulfure d'étain, d'où on l'extrait par ébullition avec l'eau acidulée.

La base libre est à peine soluble dans le carbonate de sodium. Elle cristallise dans l'alcool étendu en longues aiguilles incolores, fusibles à 146°,5.

G. DE B

Sur les matières colorantes de la série de la safranine;

par M. R. NIETZKI (1).

On obtient le premier terme de la série des safranines en soumettant à l'oxydation un mélange de une molécule de para-phénylène-diamine et de deux molécules d'aniline. Ce premier terme est la *phénosafranine* (Witt).

L'oxydant employé est le bichromate de potassium; on remarque d'abord la formation de corps bleus ou verts, qui se forment à froid; ces substances sont peu solubles; chauffées, elles se transforment en safranines.

Dans la formation des safranines, on peut remplacer la phénylène-diamine et l'aniline par leurs homologues supérieurs; on obtient alors les homologues de la phénosafranine. Toutefois, il faut que, dans l'une au moins des monoamines employées, la position *para*, par rapport à AzH^2 , soit inoccupée.

Lorsque la diamine employée contient des radicaux alcooliques unis à un seul et même atome d'azote, il peut également se former des safranines substituées; si, au contraire, les radicaux alcooliques sont unis à deux atomes d'azote différents, la safranine ne prend pas naissance. Ainsi le corps $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{AzH}^2 \\ \text{Az}(\text{CH}^2)_2 \end{matrix}$ obtenu par réduction de la *nitrosodiméthylaniline* est susceptible de fournir des safranines, tandis que la diamine $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{AzHC}^2\text{H}^5 \\ \text{AzHC}^2\text{H}^5 \end{matrix}$ obtenue d'après Noelting, en chauffant une molécule de $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{AzH}^2(1) \\ \text{AzH}^2(4) \end{matrix}$

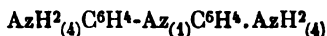
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 484.

avec deux molécules de C^6H^5Br , ne fournit pas de matières colorantes de cette série.

La *paradiamido-diphénylamine* $AzH \begin{matrix} \diagup C^6H^4AzH^2 \\ \diagdown C^6H^4AzH^2 \end{matrix}$, trouvée par l'auteur dans les produits de réduction du noir d'aniline, fournit également des safranines lorsqu'on l'oxyde mélangée à une molécule d'une monoamine primaire quelconque. En revanche, on n'a pu obtenir des safranines avec des monoamines secondaires ou tertiaires.

En oxydant un mélange d'une molécule de diéthylparaphénylène-diamine $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup AzH^2 \\ \diagdown Az(C^2H_5)^2 \end{matrix}$, d'une molécule de diéthylaniline et d'une molécule d'aniline, on obtient une safranine tétraéthylée ; ce fait prouve l'existence de deux groupes AzH^2 dans les safranines.

Il résulte de tout ceci, qu'on peut admettre dans la safranine la plus simple, la phénosafranine, le groupement moléculaire suivant :



Étude spéciale des safranines homologues. Phénosafranine. Cette matière colorante forme des sels qui cristallisent très bien.

Le *chlorhydrate* $C^{18}H^{14}Az^4.HCl$, forme des aiguilles à effet cantharidé, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude.

Le *sulfate* forme de longues aiguilles d'un bleu d'acier.

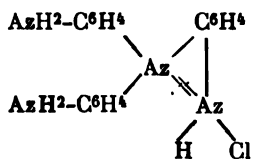
Le *chlorplatinate* $[C^{18}H^{14}Az^4.HCl]^2PtCl^4$ se présente en lamelles magnifiques d'un jaune d'or.

Un mélange de chlorhydrate de phénosafranine et d'acétate de sodium, traité par l'anhydride acétique, donne le chlorhydrate d'une *diacétylsafranine* $C^{18}H^{14}Az^4(C^2H^3O)^2.HCl$. Le groupe basique de la safranine reste donc inattaqué.

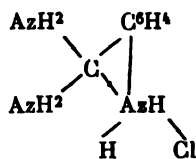
Le chlorhydrate de phénosafranine, traité par une molécule de $NaAzO^3$, en dissolution étendue, devient bleu ; il se forme un corps diazoïque $(C^{18}H^{14}Az^3.HCl)Az = Az - Cl$, dont le chlorplatinate forme de longues aiguilles bleues. La safranine, base monoacide, devient diacide par l'introduction du groupe diazoïque ; l'acide nitreux est donc sans action sur le groupe salifiable contenu dans la safranine ; ce groupe ne saurait donc être un groupe amidé. Les sels du composé diazoïque diacide sont de la même couleur que les sels diaoides peu stables de la safranine elle-

En oxydant un mélange de paraphénylène-diamine et d'aniline, on obtient un produit de couleur bleue qui, par réduction, se transforme en diamidodiphénylamine. Le corps vert, chauffé avec une dissolution de chlorhydrate d'aniline, fournit la *tétraméthyl-safranine* de Bindschedler.

Constitution des safranines. Les faits précédemment décrits permettent d'établir avec quelque probabilité la formule de constitution de la safranine la plus simple, la phénosafranine. Ce corps dérive, d'après l'auteur, de la triphénylamine ; il lui attribue la formule suivante, qui présente beaucoup d'analogie avec celle de la rosaniline :

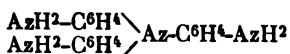


Chlorhydrate de phénosafranine.

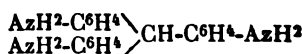


Chlorhydrate de pararosaniline.

Dans cette hypothèse, la leucosafranine serait à envisager comme une triamidotriphénylamine, tout comme la leucaniline est un triamidotriphénylméthane :



Leucosafranine.



Leucaniline.

La safranine et la rosaniline, quoique renfermant plusieurs groupes amides, présentent la propriété commune de ne fournir qu'une série de sels stables monoacides. La phénosafranine, chauffée à 170°, avec trois-quatre parties d'acide chlorhydrique concentré, perd de l'ammoniaque ; il se forme une substance dont les propriétés sont tout à fait analogues à celles de l'éméraldine.

g. de B.

Contribution à l'étude des safranines ;

par M. R. BINDSCHEDLER (1).

Vert de diméthyl-phénylène. On obtient cette matière colorante en oxydant, à une température qui ne dépasse pas 30°, un mélange d'une molécule de *p*-phénylène-diamine-diméthylée et d'une molécule de diméthylaniline ; l'oxydant employé est le $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$, en quantité nécessaire pour fournir 2O.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 864.

Si on a opéré dans une dissolution saturée de ZnCl^2 , il se sépare, au bout de quelques minutes, de magnifiques cristaux à éclat cuivré, qu'on lave successivement à l'eau, l'alcool et l'éther. Ce corps est un sel double; il a pour formule $[\text{C}^{16}\text{H}^{19}\text{Az}^3.\text{HCl}]^2.\text{ZnCl}^2$. Il se dissout dans l'eau avec une belle couleur d'un vert jaunâtre. Il teint la soie, mais ne possède qu'une très faible stabilité. On peut également préparer le sel mercurique $[\text{C}^{16}\text{H}^{19}\text{Az}^3.\text{HCl}]^2.\text{HgCl}^2$.

Le sel mercurique, décomposé par H^2S , fournit le dérivé *leuco* qu'on isole en ajoutant de la soude au liquide filtré, et en épuisant par l'éther. On évapore le dissolvant et on purifie le produit par des cristallisations répétées dans la ligroïne, le pétrole et le CS^2 . On obtient des cristaux tabulaires d'un jaune-paille, fusibles à 119° . Ils sont constitués par la *diamidodiphénylamine tétraméthylée* $\text{AzH}[\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}^3)^2]^2 = \text{C}^{16}\text{H}^{24}\text{Az}^3$.

Tétraméthylphénylène-safranine. On obtient ce corps en traitant à l'ébullition par $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ un mélange d'une molécule du vert décrit plus haut et d'une molécule d'acétate d'aniline. Le nitrate cristallise en magnifiques cristaux d'un violet-brun, solubles dans l'eau, avec une riche couleur violette. Les solutions, surtout dans l'alcool, sont fluorescentes. La formule de cette safranine est $\text{C}^{22}\text{H}^{22}\text{Az}^4$.

Diméthyl-phénylène-safranine. Ce corps s'obtient par l'oxydation d'un mélange de diméthylparaphénylènediamine et d'aniline. Sa formule est $\text{C}^{20}\text{H}^{18}\text{Az}^4$; elle a une couleur rouge fuchsine. Le nitrate est peu soluble et cristallise facilement.

Phénylène-safranine (*Syn.* Phénosafranine). Ce corps est la plus simple des safranines connues: il se forme lorsqu'on oxyde un mélange de *p*-phénylènediamine et d'aniline. En partant de 8 kilogrammes d'aniline, transformée en safranine par les méthodes usuelles, l'auteur a obtenu 410 grammes de phénylène-safranine. D'après l'analyse du nitrate, la phénylène-safranine a pour formule $\text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{Az}^4$.

Action des réducteurs. On sait que les safranines sont décolorées par les réducteurs. D'après l'auteur, il y a fixation de quatre atomes d'hydrogène et formation de leucobases; la *leucophénylènesafraanine* par exemple a pour formule $\text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{Az}^4$.

La composition des safranines peut être exprimée par la formule générale $\text{C}^{\text{H}^{2n-22}}\text{Az}^4$. D'après M. Nietzki (V. mém. préc.) cette formule est $\text{C}^{\text{H}^{2n-20}}\text{Az}^4$.

G. DE B.

Les Ptomaines; par M^{rs} L. GUARESCHI et A. MOSSO (1).

I. — LES DISSOLVANTS.

Les principaux dissolvants employés par les auteurs sont : l'éther, l'alcool éthylique, le chloroforme et la benzine. Ils se sont tout d'abord occupés d'en contrôler la pureté.

L'alcool du commerce, évaporé à sec en présence d'un peu d'acide chlorhydrique ou d'acide tartrique, laisse toujours un résidu dont l'extrait éthéré alcalin donne les réactions des alcaloïdes. C'est probablement de la pyridine ou un homologue. Kramer et Pinner avaient déjà signalé la présence de la collidine dans les parties les plus volatiles de l'alcool commercial (t. 14, p. 23). Pour purifier l'alcool, il faut le distiller à deux reprises sur l'acide tartrique.

L'éther est suffisamment pur quand on l'a lavé deux fois à l'eau acidulée, puis à l'eau pure, et distillé sur la chaux.

L'alcool amylique contient 0,5 pour 1000 de pyridine ; on n'a pu y découvrir aucune autre base. A raison de cette proportion considérable d'impureté, on doit renoncer absolument à l'employer dans la recherche des alcaloïdes.

Le chloroforme était purifié par des lavages avec de l'eau, puis avec une dissolution faible de carbonate de potasse. On le distillait ensuite sur du chlorure de calcium.

La benzine cristallisable du commerce, distillée avec la potasse, donne un liquide aqueux, alcalin, renfermant de la pyridine.

II. — CERVEAUX PUTRÉFIÉS.

Après cette étude préliminaire, les auteurs ont recherché les ptomaines dans les cerveaux putréfiés, en employant la méthode de Stas-Otto.

Ils n'en ont trouvé qu'une quantité insignifiante dont ils n'ont pu faire l'analyse. En revanche, ils ont constaté la présence de notables quantités d'ammoniaque et de triméthylamine provenant sans doute de la décomposition des lécithines contenues dans la substance cérébrale.

III. — FIBRINE PUTRÉFIÉE.

Ils ont ensuite opéré sur la fibrine putréfiée, dans l'espoir que cette substance bien définie leur donnerait un produit unique.

(1) Extrait du mémoire envoyé par les auteurs à la société chimique.

La fibrine a été abandonnée dans des vases de terre vernie recouverts d'une cloche de zinc à joint hydraulique. Au bout de cinq mois, elle s'était transformée en un liquide dense, d'un rouge foncé, à réaction fortement acide.

Pour en extraire les alcaloïdes, on a suivi la méthode de Gautier et Étard (1). Le liquide, additionné d'acide sulfurique au dixième dans la proportion de 130 cc. par 20 litres, a été amené, par évaporation, à l'état de bouillie dense, puis alcalinisé par la baryte. Au bout de vingt-quatre heures, il s'est formé un dépôt abondant qu'on a jeté sur un filtre et lavé à l'eau. Le liquide filtré a été agité à douze reprises avec du chloroforme. Le résidu de l'évaporation de chacun des extraits chloroformiques a été traité par de l'acide tartrique à 50 0/0, puis agité avec de l'éther qui enlève une résine brune. La liqueur, décolorée par l'éther, a été ensuite alcalinisée par un excès de potasse; il s'est séparé des gouttes huileuses qu'on a extraites à plusieurs reprises par l'éther. L'évaporation des solutions éthérées laisse un liquide huileux, brun, très alcalin, à odeur de pyridine. On le neutralise par l'acide chlorhydrique, on filtre et on évapore. Le résidu donne les réactions suivantes :

Chlorure d'or : Précipité jaune cristallin; puis réduction d'or métallique.

Chlorure de platine : Précipité jaune-pâle, cristallin, avec les solutions diluées. En solution concentrée, le précipité est amorphe.

Réactif de Mayer : Précipité blanchâtre.

Chlorure mercurique : Précipité blanc.

Acide picrique : Précipité d'abord amorphe, puis ramifié en forme de choux-fleurs.

Tannin : Précipité blanchâtre.

Acide phosphomolybdique : Précipité jaune, difficilement soluble dans l'ammoniaque.

Acide phosphotungstique : Précipité blanc jaunâtre,

Bichromate de potasse : Précipité jaune à peine cristallin.

Iodure de potassium ioduré : Précipité brun kermès.

Acide iodhydrique ioduré : Comme le précédent.

Ferricyanure de potassium : Précipité bleuâtre, se transformant en bleu de Prusse en présence du perchlorure de fer.

(1) *Comptes rendus*, t. 34, p. 1600.

Le *chlorhydrate* cristallise en lames fines, incolores, un peu déliquescentes, semblables aux cristaux de cholestérine.

Le *chloroplatinate* se précipite sous forme d'une poudre cristalline, d'une couleur de chair, insoluble dans l'eau et l'éther. Son analyse conduit à la formule :



Les nombres obtenus dans l'analyse des chloroplatinates des divers extraits chloroformiques, concordent avec cette formule. La putréfaction de la fibrine donne donc naissance à une ptomaine unique.

On connaît quatre bases correspondant à la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{Az}$.

1° La *corindine* de Thenius. Elle bout à 211°. Son chloroplatinate est jaune orangé, et légèrement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther (Rep. de chim. Appl. (1862), p. 183).

2° La *camphymide* de Schiff bouillant vers 241°-242°.

3° La base découverte par Vohl et Eulenburg dans la fumée de tabac.

4° La base de Tilden.

Les deux bases extraites par Gautier et Etard de la chair putréfiée du poisson, ont respectivement pour formules : $\text{C}^9\text{H}^{13}\text{Az}$ et $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{Az}$ (1).

MM. Guareschi et Mosso font remarquer que la quantité d'hydrogène qu'ils ont trouvée dans leur base est plus faible que ne l'exige la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{Az}$. D'après eux, la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{Az}$ concorderait mieux avec leurs analyses. La ptomaine de la fibrine putréfiée serait alors un isomère de la *tétrahydrométhylquinoléine* de Jackson. (T. 37, p. 31.)

IV. — CERVEAUX FRAIS. — VIANDE DE BŒUF FRAICHE.

Les cerveaux frais, traités par la méthode de Stas-Otto ont fourni de petites quantités d'ammoniaque, de triméthylamine et de ptomaines.

La viande de bœuf a été chauffée au bain-marie, d'après la méthode de Dragendorff, avec de l'eau et de l'acide sulfurique. Le liquide filtré est évaporé à consistance sirupeuse, et le résidu est repris par l'alcool à 97°. Les liqueurs alcooliques donnent, par

(1) *Comptes rendus*, t. 34, p. 1601

l'évaporation, une substance volatile qu'on condense dans l'acide chlorhydrique et un résidu acide A.

La liqueur chlorhydrique est alcalinisée par l'ammoniaque, puis on traite à huit reprises par l'éther; l'évaporation de ces solutions éthérées laisse un résidu B. On achève d'épuiser le liquide avec de la benzine; on obtient ainsi un résidu insignifiant C.

Le résidu A, repris par l'eau acidulée et l'éther, donne un liquide sirupeux, se concrétant bientôt en une masse blanche d'*acide succinique*, imprégnée d'*acide lactique*.

Le résidu B, acidulé par l'acide sulfurique, repris par l'éther, alcalinisé avec de l'ammoniaque, et extrait de nouveau avec de l'éther, fournit un alcaloïde à odeur de coniine, mais en quantité si faible qu'on n'a pu en faire l'analyse.

Les auteurs, soupçonnant que l'acide succinique pouvait provenir de l'altération des matières albuminoïdes sous l'action de l'acide sulfurique, ont recommencé leurs expériences en opérant avec de l'acide tartrique. Dans ce cas, le résidu A n'est plus que le dixième de ce qu'il était dans l'opération précédente, et ne contient plus d'acide succinique. L'extrait alcalin B est aussi beaucoup moins abondant.

Il résulte de ces expériences comparatives que, dans la méthode de Dragendorff, l'acide sulfurique augmente notablement la quantité des produits basiques, par suite de son action décomposante sur les matières albuminoïdes. On doit donc en rejeter l'emploi dans les expertises médico-légales. La méthode Stas-Otto donne au contraire d'excellents résultats, à la condition de n'employer que la quantité d'acide tartrique nécessaire pour donner au mélange une réaction acide et d'évaporer ensuite les liqueurs dans le vide à basse température.

V. — EXTRACTION DES PTOMAINES SANS ACIDES.

En présence de ces résultats, les auteurs ont songé à se passer entièrement d'acides dans leurs expériences. L'acidité naturelle de la viande qui contient normalement de l'acide lactique libre, justifie pleinement cette façon d'opérer.

La viande broyée est chauffée au bain-marie, vers 50°-60°, avec 1 à 1 1/2 volume d'eau distillée. Le liquide est filtré, évaporé à moitié de son volume, filtré une seconde fois, puis évaporé à consistance sirupeuse. Le résidu est agité avec quatre volumes

d'alcool à 95°. Cette solution alcoolique donne par évaporation un résidu brun qu'on dissout dans l'eau. La dissolution filtrée est agitée avec de l'éther qui laisse un résidu acide A, contenant de la *méthylhydantoïne*. Le liquide aqueux, alcalinisé avec de l'ammoniaque, est de nouveau épuisé par l'éther ; on obtient ainsi un résidu B, cristallisé et très blanc, accompagné d'une faible quantité d'un alcaloïde ne précipitant pas par le chlorure de platine.

La méthylhydantoïne isolée par MM. Guareschi et Mosso est identique avec le produit synthétique de Huppert, obtenu en fondant molécules égales de glycolle et d'urée

Elle fond à 159°-160°,5 (corrigé) et non à 145°, comme l'avait indiqué Neubauer. Trente kilogrammes de viande fraîche ont donné 14 grammes de cette substance.

Les auteurs considèrent la méthylhydantoïne comme le produit intermédiaire de la transformation de la créatine et de la créatinine en urée et sarcosine. Toutefois, ils n'ont pu, en chauffant la créatine en présence d'acide lactique et d'acide acétique, obtenir de méthylhydantoïne ni de bases analogues aux ptomaines.

En résumé, la faible quantité de bases alcaloïdiques obtenue dans ce nouveau procédé d'extraction, permet d'affirmer que les matières animales fraîches ne contiennent pas de ptomaines. Les faibles traces observées proviennent évidemment de l'altération des substances albumineuses pendant l'évaporation des liquides.

Le mémoire de MM. Guareschi et Mosso contient la description de nombreuses expériences physiologiques qui ne peuvent trouver place ici.

G. ROUSSEAU.

Sur la genèse des ptomaines ; par M. F. COPPOLA (1).

Ces bases ont été d'abord envisagées par M. Selmi comme les produits exclusifs de la putréfaction cadavérique. Plus tard, les opinions ont subi une modification profonde. Les travaux de MM. Selmi, Gautier, Paterno et Spica ont démontré que les ptomaines pouvaient être décelées dans les liquides d'un organisme parfaitement sain.

L'auteur a expérimenté sur le sang d'un chien à l'état de santé. Il a extrait de ce liquide physiologique, préservé absolument de toute putréfaction, des corps basiques doués de propriétés toxiques énergiques. Eu égard à la quantité relativement consi-

(1) *Gazzetta chimica Italiana*, t. 42, p. 511.

dérable de ces poisons, il est difficile d'admettre qu'ils existent dans l'organisme.

L'auteur pense qu'ils peuvent prendre naissance pendant l'extraction d'après la méthode de Dragendorff, par simple dédoublement des albuminoïdes de l'organisme. G. DE B.

Nouvelles recherches sur la genèse des ptomaines ;
par M. F. COPPOLA (1).

Pour déterminer si les liquides physiologiques contiennent des ptomaines, l'auteur a épuisé le sang artériel frais successivement par la benzine et le chloroforme sans addition d'aucun réactif. Le sang présentant une réaction alcaline, les alcaloïdes, s'ils y existent, y existent à l'état libre et doivent se dissoudre dans la benzine ou le chloroforme.

L'examen des dissolutions chloroformique et benzinique n'a permis de déceler la présence d'aucune ptomaine.

Il paraît donc démontré que ces corps peuvent prendre naissance pendant l'extraction par la méthode de Dragendorff (V. mémoire précédent). G. DE B.

Manière d'isoler le principe toxique contenu dans certaines
plantes du genre Lupin ; par M. C. ARNOLD (2).

Les plantes hachées finement sont traitées par de l'eau à 40°-50°, renfermant 2 0/0 de soude caustique. On abandonne le mélange pendant deux jours à la température ordinaire. On comprime le mélange épais ainsi obtenu, on concentre le liquide résultant, en ayant soin de ne pas dépasser 60°, et après avoir neutralisé par l'acide acétique. On laisse refroidir, on ajoute de l'acide acétique concentré jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On filtre, on concentre le liquide filtré à consistance sirupeuse en ayant soin de ne pas dépasser 60°, puis on verse le sirop dans quinze fois son volume d'alcool à 90°. On laisse reposer pendant 24 heures, après quoi on recueille le précipité et on le dessèche entre des doubles de papier-filtre.

Le principe ainsi isolé renferme une certaine quantité d'albumine ; il se présente sous la forme d'une masse brune, douée d'éclat, et possédant une odeur aromatique agréable. Administré à des animaux, même à petites doses, il leur donne la maladie particulière connue sous le nom de *Lupinose*. W. æ.

(1) *Gazzetta chimica Italiana*, t. 42, p. 11.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 461.

Action de l'anhydride phtalique sur les bases quinoléine;
par MM. E. JACOBSEN et C.-L. REIMER (1).

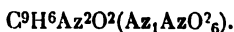
Les auteurs rappellent qu'en faisant réagir l'anhydride phtalique sur la quinoléine du goudron de houille, ils ont obtenu il y a déjà longtemps une matière colorante jaune, identique avec le dérivé que Traub (2) a préparé par le même procédé et auquel il assigne la formule $C^{17}H^9AzO^2$.

Les auteurs croient pouvoir conclure de leurs recherches que la quinoléine du goudron de houille, la quinoléine synthétique de Skraup, et la quinoléine dérivée de la cinchonine sont trois bases entièrement distinctes.

W. G.

Sur les nitroquinoléines de synthèse; par M. W. La COSTE (3).

L'auteur a préparé les nitroquinoléines, en se servant de la réaction de Skraup, c'est-à-dire en chauffant des mélanges de glycérine, d'acide sulfurique et des trois nitranilines. En partant de la para-nitraniline, on obtient la para-nitroquinoléine



Le nouveau composé cristallise en aiguilles soyeuses et incolores, fusibles à 150°, peu solubles dans l'eau et l'alcool à froid, très solubles dans ces mêmes dissolvants à chaud, dans les acides étendus, dans la benzine, presque insolubles dans l'éther et dans la ligroïne. Il se sublime sans décomposition.

Le *chlorhydrate* est très soluble; le *chloroplatinate*



constitue un précipité jaune cristallin.

L'*iodométhylate* $C^9H^9Az.AzO^2.CH^3I$ est en aiguilles rougeâtres très solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'alcool chaud, soumis à l'action des réducteurs, la nitroquinoléine est convertie en *amidoquinoléine*. Cette dernière base qui cristallise avec 2 molécules d'eau, est peu soluble dans l'eau et dans la ligroïne, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. A l'état anhydre, elle fond à 114°, et se sublime sans altération.

Le *chlorhydrate* $C^9H^6Az.AzH^2HCl$, cristallise en prismes

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 513.

(2) Même recueil, t. 15, p. 639.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 669.

allongés très solubles dans l'eau; la solution est colorée en jaune.

Le *chloroplatinate* $C^9H^6Az.AzH^3.H^3PtCl^4 + 2H^2O$ est un précipité jaune cristallin.

Si l'on fait agir l'acide picrique sur le chlorhydrate, on obtient le dérivé $C^9H^6Az.AzH^3.2C^6H^3(AzO^2)^3OH$ qui cristallise en aiguilles soyeuses.

En partant de la diméthyl-amido-paraphénylène-diamine, l'auteur a obtenu une *diméthyl-amido-quinoléine* $C^9H^6Az.Az(CH^3)^2$, fusible à 55°, bouillant vers 355°. Cette base est très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine; elle se combine avec l'acide picrique. Le composé, ainsi formé, $C^9H^6Az.Az(CH^3)^2.C^6H^3(AzO^2)^3OH$ est peu soluble en général; il cristallise en aiguilles rougeâtres, fusibles à 215°, décomposables par la fusion, et faisant explosion lorsqu'on les chauffe brusquement.

L'*iodométhylate* $C^9H^6Az.Az(CH^3)^2CH^3I$ est en aiguilles rouges. Le chlorure d'argent le transforme en un chlorure dont le sel de platine $[C^9H^6Az^2(CH^3)]^2PtCl^6$, constitue un précipité jaune cristallin.

L'orthonitraniline fournit l'*orthonitroquinoléine* déjà connue et que l'on prépare en faisant réagir l'acide nitrique sur la quino-
léine.

La *métanitriline* donne naissance, non pas à une métanitro-quinoléine, mais à la *métaphénanthroline* $C^{12}H^8Az^2$, décrite par Skraup, et à une petite quantité d'*oxyphénanthroline* $C^{12}H^7Az^2(OH)$ fusible à 160°, et soluble dans une lessive de soude étendue; elle est précipitée du sein de cette dernière solution par CO^2 , très soluble dans l'alcool chaud et dans la benzine, elle cristallise sous la forme d'aiguilles brillantes et incolores. Le *chloroplatinate* $C^{12}H^7Az^2(OH)H^3PtCl^6 + H^2O$ est un précipité jaune cristallin.

W. G.

Sur une base quaternaire dérivée de l'oxyquinoléine;
par M. Ad. WURTZ (1).

On chauffe pendant dix jours en vase clos à 100° de l'oxyquinoléine $C^9H^6(OH)Az$ avec un grand excès de chlorhydrine éthylique. On chasse l'excès de chlorhydrine par distillation dans le vide; le résidu est dissous dans l'alcool absolu et on ajoute de l'éther avec précaution de manière à former deux couches. Du

jour au lendemain il se forme des cristaux abondants de chlorhydrate $C^9H^6(OH)Az \leftarrow \begin{smallmatrix} Cl \\ C^9H^4OH \end{smallmatrix}$. Le sel dissous dans l'eau et traité par le chlorure de platine, donne un mélange de chloroplatinate de la nouvelle base et de chloroplatinate d'oxyquinoléine. On sépare le platine par l'hydrogène sulfuré, on évapore au bain-marie et on décompose le chlorhydrate par l'oxyde d'argent humide.

La liqueur est agitée avec de l'éther qui enlève l'oxyquinoléine. On sature alors la liqueur par l'acide chlorhydrique et le chlorure de platine fournit le sel $(C^{14}H^{12}AzO^2Cl)^2PtCl^4$.

C'est le chloroplatinate d'oxéthylxyquinoléine; décomposé par H^2S et traité comme précédemment, ce sel fournit le chlorhydrate en cristaux jaunes, qu'on purifie par l'alcool bouillant.

L'oxyde d'argent donne une solution fortement alcaline qui régénère avec l'acide chlorhydrique, le chlorhydrate jaune.

Ce dernier donne avec le chlorure d'or un précipité d'un beau jaune, se décomposant spontanément.

Le chlorure mercurique donne un sel double cristallisant en lamelles jaunâtres.

P. A.

Méthode de synthèse dans la série pyridique;

par M. A. LADENBURG (1).

L'auteur chauffe, à une température supérieure à celle du point de fusion du plomb, une certaine quantité d'iodéthylate de pyridine. Il obtient une masse noire qu'il distille avec un excès de soude aqueuse. Le produit obtenu, séché sur la potasse caustique, a fourni à la distillation.

1° Une fraction passant de 80° à 130° et renfermant des carbures aromatiques.

2° Une fraction passant de 130° à 170° et qui s'est résolue en deux fractions principales après plusieurs rectifications.

La fraction 150°-160° contenait des produits basiques (probablement un mélange de pyridine et d'éthyl-pyridine).

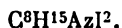
La fraction 160°-170°, renfermait une base qui a été purifiée et transformée en chloroplatinate. D'après un dosage de platine, l'auteur estime que cette base possède la composition d'une lutidine. (Trouvé 31, 3 0/0 Pt: la formule $(C^7H^9AzHCl)^2 + PtCl^4$ exige 31,2 0/0 Pt).

W. G.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 20 p. 1410.

Sur l'hydrotropidine; par M. A. LADENBURG (1).

Par l'action combinée du phosphore amorphe et de l'acide iodhydrique fumant, la tropine est convertie en un iodure



Cet iodure est décomposé par la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique étendu, avec formation d'une base en $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{Az}$, que l'auteur nomme *hydrotropidine*.

Le nouvel alcaloïde bout à $167^\circ\text{--}169^\circ$; il est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude. La solution aqueuse se trouble par la seule chaleur de la main. Son odeur est beaucoup plus faible que celle de la tropidine. Il est doué de propriétés basiques très énergiques. Sa densité à 0° est de 0,9366, à $+15^\circ$, de 0,9259. Il est isomérique avec la paraconicine de Schiff, et avec la base, dérivée de la conicine, récemment découverte par Hofmann.

Le *chlorhydrate* $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{Az.HCl}$ est en cristaux blancs déliquescents.

Le *sulfate*, bien cristallisé, est encore plus déliquescent.

Le *chloroplatinate*, assez soluble dans l'eau, cristallise en belles tables jaune-orangé.

Le *chloraurate* est en cristaux jaunes; très peu soluble dans l'eau, il se dissout bien dans l'eau chaude. Il est réduit en partie pendant qu'il cristallise.

Le *picrate*, peu soluble aussi, se présente sous la forme de fines aiguilles.

L'auteur admet pour l'*hydrotropidine* la constitution suivante : $\text{C}^7\text{H}^7(\text{C}^2\text{H}^6)\text{Az.CH}^3$, la tropine étant $\text{C}^7\text{H}^7(\text{C}^2\text{H}^4.\text{OH})\text{Az.CH}^3$.

L'*hydrotropidine* serait donc une méthyltétrahydroéthylpyridine.

W. O.

Sur l'oxydation de la pipéridine; par M. C. SCHOTTEN (2).

L'auteur rappelle d'abord que, par l'action de l'acide azotique fumant sur la *conyluréthane*, il a obtenu un acide en $\text{C}^7\text{H}^{15}\text{O}^2\text{Az}$, l'*acide conicique*. Dans les mêmes conditions, la *pipéryluréthane* donne un nouvel acide, l'*acide pipéridique* $\text{C}^4\text{H}^9\text{O}^2\text{Az}$.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 1408.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 643.

Le *chlorhydrate* de cet acide, $C^4H^9O^2Az.HCl$, cristallise en beaux prismes très hygroscopiques, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *chloroplatinate* $(C^4H^9O^2Az.HCl)^2 + PtCl^4$, est en larges prismes.

Si l'on ajoute de l'urée à l'acide nitrique qui a servi à préparer le nouvel acide, on obtient la *nitrodéhydropipéryluréthane* $C^5H^7(AzO^2)Az.CO^2C^2H^5$. Ce composé cristallise en aiguilles jaunâtres fusibles à $51^{\circ},5$, solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool. Les acides ont peu d'action sur ce composé; par contre, les alcalis le dissolvent et le détruisent même à froid. Traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, puis chauffé à 100° , en tubes scellés, avec un excès d'acide chlorhydrique concentré, il se transforme en une huile que l'auteur croit être la *déhydropipéridine*.

En additionnant de brome sa solution dans l'acide acétique cristallisable, on obtient un dérivé bromoxylé



cristallisant sous la forme de prismes fusibles à 157° , très solubles dans l'alcool bouillant, presque insolubles dans l'alcool froid.

La *pipérylméthyluréthane* $C^5H^{10}Az.CO^2CH^3$ se prépare en ajoutant 10 grammes de pipéridine à une solution de 6 grammes de potasse dans le moins d'eau possible, puis en laissant tomber goutte à goutte dans la liqueur 12 grammes d'éther chloroxyméthyl-carbonique. Cette uréthane est un liquide incolore, bouillant à 201° , doué d'une odeur faible mais agréable, plus lourd que l'eau et peu soluble dans ce véhicule. Soumise à l'ébullition avec une lessive alcaline ou avec l'acide chlorhydrique, elle ne subit pas de décomposition. Traitée par l'acide nitrique concentré, elle est convertie en *nitrodéhydropipérylméthyluréthane* $C^5H^7(AzO^2)Az.CO^2.CH^3$ cristallisant sous la forme d'aiguilles jaunâtres, fusibles à 102° - 103° . Le brome, ajouté à la solution de ce composé dans l'acide acétique glacial, fournit un dérivé fusible à 130° , décomposé à froid par les alcalis.

L'action du brome sur la pipéryléthyluréthane fournit le dérivé $C^5H^7BrAz.HOBr.CO^2C^2H^5$ qui cristallise en petits prismes fusibles à 140° . Un excès de brome donne naissance à une *dibromopyridine*.

W. C.

CHIMIE ANALYTIQUE

Sur les causes de la présence du chlore dans l'oxygène préparé avec le chlorate de potassium ; par M. A. WAGNER (1).

On sait que le chlorate de potassium *pur*, décomposé par la chaleur fournit de l'oxygène exempt de chlore, tandis que l'oxygène préparé sans précautions particulières avec le sel commercial, seul ou mélangé de peroxyde de manganèse, d'oxyde ferrique, de sable, etc., contient toujours une certaine quantité de ce gaz. D'après l'auteur, les causes de ce fait résident, d'une part, dans la présence de chlorate de calcium, dans le sel potassique, dont la décomposition pyrogénée fournit un peu de chlore ; et, d'autre part, dans la présence de matières organiques dont l'oxydation par le chlorate met en liberté du chlore. Le gaz carbonique, dirigé sur du chlorate de potassium pur chauffé jusqu'à son point de décomposition, détermine la formation d'une très notable proportion de chlore.

A. H.

Sur la teneur en glycérine de la bière ; par M. C. ANTHOR (2).

Les données publiées sur la proportion de glycérine contenue dans la bière sont très divergentes, ce qui a engagé l'auteur, élève de M. Musculus, à faire un grand nombre de dosages de glycérine dans des bières de fabrication strasbourgeoise et dans quelques bières importées à Strasbourg. Les dosages ont été faits d'après la méthode de Clausnitzer (t. 33, p. 652). Les chiffres trouvés sont compris entre 0^{sr},757 et 2^{sr},545 de glycérine par 1,000 centimètres cubes de bière, limites que l'auteur rend encore plus distantes en admettant comme extrêmes les chiffres 0^{sr},05 et 3 grammes.

Les variations dans les proportions de glycérine ne peuvent être expliquées par une variation dans la teneur en alcool, celle-ci étant sensiblement la même pour toutes les bières de Strasbourg analysées par l'auteur. D'après des expériences préliminaires, la proportion de glycérine paraît augmenter avec la durée de la fermentation.

A. H.

**Sur la séparation de la strontiane et de la chaux ;
par M. D. SIDERSKY (3).**

Le procédé de séparation des deux métaux est fondé sur la

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 21, p. 507.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 21, p. 541.

(3) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 22, p. 10.

réaction suivante : lorsqu'une solution d'un sel de strontium contenant de la chaux est additionnée d'un mélange d'oxalate et de sulfate d'ammonium, le précipité contient la totalité du strontium sous forme de sulfate, tandis que le calcium se trouve intégralement sous forme d'oxalate. Ces deux sels sont ensuite faciles à séparer par l'acide chlorhydrique faible. En ajoutant dès le début à la solution un peu d'acide chlorhydrique, on peut empêcher la précipitation de l'oxalate calcique. — Voici comment on opère, lorsqu'il s'agit d'analyser une strontianite : le minerai pulvérisé est attaqué à l'ébullition par une quantité d'acide chlorhydrique concentré aussi petite que possible, le liquide est sursaturé par l'ammoniaque qui précipite l'oxyde de fer, l'alumine et la silice. Après filtration, la liqueur est concentrée par évaporation, acidulée par l'acide chlorhydrique et précipitée par une solution contenant par litre 200 grammes de sulfate et 30 grammes d'oxalate d'ammonium. Il se précipite du sulfate de strontium que l'on recueille sur un filtre et que l'on pèse après lavage. Le liquide, sursaturé ensuite par l'ammoniaque, fournit un précipité d'oxalate calcique. Les résultats analytiques que l'auteur cite à l'appui de ce procédé sont satisfaisants.

A. H.

Sur une nouvelle méthode de dosage de l'oxyde azotique ;
par M. C. BOHMER (1).

Au lieu de mesurer l'oxyde azotique dans le procédé de dosage de l'acide azotique d'après Schlösing, l'auteur propose de l'absorber par une solution de 10 grammes d'acide chromique dans 10 à 15 centimètres cubes d'acide azotique étendu (12 0/0), contenue dans un tube de Liebig. Comme l'auteur l'a montré récemment, ce liquide absorbe, en effet, très complètement l'oxyde azotique en l'oxydant. Toute l'opération s'effectue dans un courant de gaz carbonique.

A. H.

Sur l'affaiblissement de la réaction sulfocyanique des sels ferriques par les sels des métaux alcalino-terreux ; par M. H. WERNER (2).

En présence de grandes quantités de chlorure de calcium, la réaction rouge du sulfocyanate de potassium avec les sels ferriques est affaiblie ou manque complètement. Les chlorures de

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 22, p. 20.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 22, p. 44.

potassium, sodium, magnésium, baryum et surtout de strontium exercent une action semblable, mais à un moindre degré. Il en est de même des nitrates, des métaux alcalino-terreux. A. H.

Analyse de vins naturels : par MM. R. FRESenius
et E. BORGmann (1).

On trouvera dans ce mémoire l'analyse complète de 38 échantillons de vins authentiques, vins de Bordeaux blancs et rouges, vins de Franconie, de la Hesse rhénane, de la Moselle. Nous renvoyons à ce mémoire pour les résultats numériques, et relevons seulement ce point que le rapport entre la glycérine et l'alcool de tous ces vins a varié entre 7,4 et 13,8 de glycérine pour 100 d'alcool.

Dans une autre série d'expériences (p. 58), M. Borgmann a déterminé la glycérine dans 9 échantillons de vins préparés par lui-même et de richesse alcoolique très variable. Dans ce cas encore, la teneur en glycérine, rapportée à 100 d'alcool, était comprise entre 7,8 et 10,5,

On rappelle que ces chiffres concordent sensiblement avec ceux que M. Pasteur avait trouvés. A. H.

Sur la détermination du sulfure total dans le gaz d'éclairage :
par M. TH. POLEK (2).

Comme dans les autres procédés, un volume connu de gaz de l'éclairage est brûlé, et l'anhydride sulfureux recueilli dans une solution d'hypobromite de sodium exempte de sulfate, et dosé sous forme de sulfate de baryum. Mais l'appareil employé par l'auteur est beaucoup plus simple que les anciens. Il consiste essentiellement en un compteur à gaz qui alimente un bec Bunsen brûlant sous une cloche étroite et allongée. Les gaz de la combustion sont appelés par une trompe dans trois tubes à absorption, ayant la forme des tubes en U et portant à leur partie inférieure trois boules disposées comme dans le tube Varrentrapp et Will. Les deux premiers tubes contiennent une liqueur d'hypobromite, le dernier une lessive de soude à 10 0/0.

D'après l'auteur, il n'est pas nécessaire de faire subir une purification préalable à l'air qui alimente le brûleur Bunsen, l'air ordinaire ne contenant pas sensiblement de corps sulfurés. — Le

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 22, p. 46.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 22, p. 171.

gaz de l'éclairage de Breslau renferme par mètre cube de 0^{sr},1106 à 0^{sr},295 de soufre total, c'est-à-dire contenu sous forme d'hydrogène sulfuré (traces), de sulfure de carbone et de composés sulfurés organiques non étudiés encore.

A. H.

Sur une nouvelle méthode de dosage du soufre dans les matières organiques ; par M. P. CLAËSSON (1).

La méthode est fondée sur la combustion totale des matières organiques par un mélange d'oxyde azotique et d'oxygène, c'est-à-dire par les vapeurs de peroxyde d'azote. L'oxyde azotique est préparé dans un appareil de Kipp dont le robinet de dégagement est fixé par un rodage, ou dont on a soin de revêtir les bouchons en caoutchouc d'une couche de paraffine renouvelée à chaque opération. Le gaz est lavé à l'eau.

La combustion s'effectue dans un tube un peu plus long que la grille, et qui est rétréci jusqu'à un diamètre de 5 millimètres à sa partie antérieure sur une longueur de 20 centimètres ; cette partie étroite est, du reste, recourbée et forme un angle obtus avec le tube principal ; elle plonge dans un ballon de 100 centimètres cubes rempli à moitié avec de l'eau.

Le tube est chargé par sa partie postérieure : on y introduit d'abord une spirale de toile de platine longue de 7 centimètres ; puis, à une distance de 10 centimètres, une nacelle de platine remplie d'acide azotique pur et fumant, à laquelle succède, distante de 10 centimètres, une deuxième spirale de platine ; puis, à une nouvelle distance de 5 centimètres, une troisième spirale semblable aux deux précédentes. Immédiatement derrière celle-ci, vient la substance contenue directement dans une nacelle de platine ou dans une ampoule, si elle est très volatile. Une quatrième spirale de platine étant introduite, on ferme l'extrémité postérieure par un bouchon portant un tube en T, et l'on fait arriver volumes égaux d'oxygène et d'oxyde azotique. En même temps, on porte au rouge les deux spirales placées immédiatement au devant et en arrière de la nacelle à acide azotique, en ayant soin de protéger celle-ci contre une trop forte chaleur. Ce moment atteint, on chauffe aussi la quatrième spirale en arrière de la substance, et l'on procède à la combustion, comme d'habitude, d'avant en arrière. Celle-ci s'accomplit régulièrement et sans explosion, et

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 22, p. 177.

si elle est menée assez lentement, le tube présente dans toute sa longueur, et surtout à son extrémité recourbée, la couleur rutilante du peroxyde d'azote. La nacelle à acide azotique est précisément destinée à assurer un excès de peroxyde d'azote dans les gaz qui s'échappent du tube; c'est la condition nécessaire pour la bonne marche de l'analyse. A la fin, on porte au rouge le tube dans toute sa longueur, de manière à volatiliser et à chasser dans l'eau du ballon l'acide azotique et l'acide sulfurique qui aurait pu se condenser; on laisse refroidir et l'on transvase dans une capsule le contenu du ballon auquel on réunit les eaux de lavage du ballon et du tube à combustion. Il suffit alors d'évaporer à sec au bain-marie, de précipiter l'acide sulfurique par le chlorure de baryum et de peser le sulfate barytique.

Si la substance à analyser ne contient pas de base, on peut aussi se contenter de doser volumétriquement l'acide sulfurique formé. A cet effet, on ajoute au liquide évaporé un peu d'acide chlorhydrique; on évapore à nouveau, on réitère l'addition d'acide chlorhydrique pour évaporer une troisième fois. Ces opérations ont pour but de détruire l'acide azotique; elles n'entraînent aucune perte sensible d'acide sulfurique. Le résidu de la dernière évaporation est étendu d'eau et titré par une liqueur alcaline. — Les résultats cités par l'auteur à l'appui de cette méthode sont satisfaisants.

A. H.

Dosage du sulfure de carbone dans les sulfocarbonates;

par M. A. MUNTZ (1).

La méthode repose sur ce principe que le pétrole à lampe ordinaire dissout le sulfure de carbone sans contraction. Il suffira donc de déterminer l'augmentation du volume du pétrole et de multiplier par la densité 1,27 du sulfure de carbone.

On place dans un ballon d'un demi-litre 30 centimètres cubes de sulfo-carbonate, soit 42 grammes, 100 centimètres cubes d'eau et 100 centimètres cubes d'une solution saturée de sulfate de zinc.

Un tube recourbé traversant un réfrigérant plonge dans le pétrole (30° environ) renfermé dans un tube gradué. On agite d'abord sans chauffer pour faire dégager le gaz acide carbonique, puis on chauffe peu à peu le ballon. Quand il y a 10 à 12 centimètres

(1) *Comptes rendus*, t. 96, p. 1430.

cubes d'eau condensés dans la cloche graduée, on arrête l'eau des réfrigérants et on chauffe davantage, puis on retire peu à peu la cloche.

On lit le volume total du liquide, on retranche le volume de l'eau, et on note l'augmentation de volume du pétrole, en ajoutant O^{c2} , pour corriger l'adhérence du pétrole au tube.

L'erreur est de 0,50/0.

P. A.

Sur la composition des substances minérales combustibles ;
par M. BOUSSINGAULT (1).

On trouve dans ce mémoire des chiffres intéressants sur la composition de différents combustibles. Voici un tableau résumé :

	Carbone	Hydrogène	Oxygène	Azote
Bitume des puits de feu de la Chine, partie fluide	86,82	13,16	0,00	0,03
Bitume des puits de feu de la Chine, partie consistante	82,85	13,09	4,06	0,00
Asphalte d'Égypte	85,29	8,24	6,22	0,25
Bitume de Judée.	77,81	8,93	11,54	1,70
Résines fossiles des mines d'or de Girou	82,7	10,8	6,5	0,00
Résines fossiles des mines d'or d'Antioquia	71,89	6,51	21,57	0,03
Houille du Canoas, plateau de Bogota.	80,96	5,13	12,50	1,41
Houille fibreuse d'Antioquia.	87,05	5,00	6,56	1,49
Anthracite du Chili.	92,25	2,27	4,91	0,51
— de Muso (Nouvelle Grenade)	94,83	1,27	3,16	0,74
Graphite de Karsch	97,87	0,37	1,70	0,06

P. A.

Séparation du gallium d'avec le rhodium ;
par M. Lecoq de BOISBAUDRAN (2).

On l'obtient de quatre façons : 1° par le prussiate jaune qui précipite seulement le gallium ; 2° par l'hydrogène sulfuré à l'ébullition, qui précipite le rhodium de son chlorure ; 3° et 4° en précipitant le rhodium par le cuivre ou le zinc à 90° en solution chlorhydrique.

Contrairement à ce qui est avancé dans les traités de chimie, le sulfure de rhodium n'est pas toujours insoluble dans le sul-

(1) *Comptes rendue*, 1883 t. 96, p. 1452.

(2) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 152.

hydrate d'ammoniaque, ni soluble dans l'acide chlorhydrique. Le fait est vrai pour le sulfure de rhodium formé par H^2S à l'ébullition.

Mais un excès de sulfhydrate d'ammoniaque redissout facilement le sulfure vers 40 -50°.

Enfin l'acide chlorhydrique ne dissout pas le sulfure en présence d'un excès d'hydrogène sulfuré. P. A.

Sur la séparation du cuivre d'avec le zinc par l'hydrogène sulfuré; par M. Em. BERGLUND (1).

On sait que, dans les conditions habituelles, la séparation rigoureuse du cuivre d'avec le zinc par l'hydrogène sulfuré n'est possible que par deux ou trois précipitations successives; du moins en était-on arrivé à cette conclusion à la suite de longues discussions. Or, d'après l'auteur, il est possible d'atteindre le résultat du premier coup par une seule précipitation si l'on a soin d'opérer dans les conditions suivantes: la solution contenant les métaux à l'état de chlorure ou de sulfate est amenée à une concentration d'environ 5 milligrammes de métal par centimètre cube; c'est une limite supérieure, car la dilution peut être plus forte; on ajoute $1/5$ de volume d'acide chlorhydrique ($D=1,10$), et l'on précipite par l'hydrogène sulfuré dont on emploie un excès modéré. La proportion d'acide chlorhydrique peut être élevée jusqu'au volume de la liqueur à précipiter; pour des mélanges riches en zinc, on peut aussi l'abaisser très notablement, $1/10$ à $1/15$ pour des mélanges de parties égales de cuivre et de zinc, $1/20$ à $1/25$, lorsque le zinc est en proportion quadruple. Le sulfure de cuivre doit être recueilli immédiatement sur un filtre, et lavé d'abord avec un mélange de 1 volume d'acide chlorhydrique avec 10 à 20 volumes d'eau contenant peu d'hydrogène sulfuré, puis avec de l'eau d'hydrogène sulfuré étendue de 100 à 120 volumes d'eau distillée. Cette faible proportion de principe sulfuré suffit pour empêcher l'oxydation du sulfure de cuivre à l'air; l'addition d'acide chlorhydrique au début du lavage a pour but d'empêcher la formation du sulfure de zinc sur le filtre qui a lieu, l'auteur s'en est assuré, lorsqu'on néglige cette précaution et que l'on emploie une eau trop chargée d'hydrogène sulfuré. C'est même à cette circonstance que l'auteur attribue principalement les insuccès de ses devanciers. A. H.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*. t. 22, p. 184.

De l'action de certains métaux sur les huiles;

par M. Ach. LIVACHE (1).

On savait depuis les travaux de M. Chevreul (*Mémoires de l'Académie*, t. 33) que les métaux exercent une influence notable sur l'oxydation des huiles : l'huile de lin devient rapidement siccatrice lorsqu'elle est étendue à la surface d'une lame de plomb.

Il était à supposer que si, au lieu de prendre le métal en lames, on le prenait à l'état de grande division, comme on l'obtient par précipitation, l'action serait plus efficace.

Les essais ont porté sur le plomb, le cuivre et l'étain.

Le plomb agit le plus énergiquement. Avec l'huile de lin crue, le maximum d'augmentation de poids est atteint au bout de 36 heures.

Le métal n'agit pas seulement par son état de division permettant à l'air de circuler plus librement, car des poudres divisées n'agissent pas; traitée à l'abri de l'air par le plomb précipité, l'huile se colore, et mise alors au contact de l'air, elle se décolore et se dessèche aussi rapidement que si on l'eût cuite.

On pourrait donc, pour éviter les odeurs et les dangers de la cuisson des huiles, faire circuler à froid, au contact de l'air, l'huile sur du plomb précipité. Les huiles rendues siccatives par ce procédé sont toujours moins colorées et plus fluides.

Préparation du plomb et essai d'une huile (2). — On place des lames de zinc dans une dissolution très légèrement acide de plomb au $\frac{1}{10}$. Le précipité, lavé plusieurs fois à l'eau distillée par décantation, est ensuite lavé, sur un entonnoir, à l'alcool et à l'éther, et séché dans le vide.

Pour l'essai d'une huile, on étale 1 gramme de plomb dans un verre de montre et on verse goutte à goutte l'huile, sans recouvrir le plomb. Le métal boit lentement l'huile. Le verre est exposé à la lumière.

Au bout de trois jours, le poids ne varie plus. L'huile de lin augmente de 14-15 0/0, les huiles non siccatives de 1 à 3 0/0.

P. A.

(1) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 260.(2) *Moniteur Quesneville*, mars 1883, p. 203.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

L'onde explosive; par MM. BERTHELOT et VIEILLE (1).

Nos recherches révèlent l'existence d'un nouveau genre de mouvement ondulatoire, d'ordre mixte, c'est-à-dire produit en vertu d'une certaine concordance des impulsions physiques et des impulsions chimiques, au sein d'une matière qui se transforme. Ce qui caractérise cet ordre de phénomènes, c'est donc la production d'une *onde explosive*; c'est-à-dire d'une surface régulière, où se développe la transformation, et qui réalise un même état de combinaison, de température, de pression, etc. Cette surface, une fois produite, se propage ensuite de couche en couche, dans la masse tout entière, par suite de la transmission des chocs successifs des molécules gazeuses, amenées à un état vibratoire plus intense en raison de la chaleur dégagée dans leur combinaison, et transformées sur place, ou, plus exactement, avec un faible déplacement relatif. Des phénomènes analogues peuvent se développer dans les solides et dans les liquides explosifs. Ils confirment et précisent la théorie que j'avais donnée en 1870 des effets du choc sur la nitroglycérine et sur la poudre-coton.

De tels effets sont comparables à ceux d'une onde sonore, mais avec cette différence capitale que l'onde sonore est transmise de proche en proche, avec une force vive peu considérable, un excès de pression très petit et une vitesse déterminée par la seule constitution physique du milieu vibrant, vitesse qui est la même pour toute espèce de vibrations. Au contraire, c'est le changement de constitution chimique qui se propage dans l'onde explosive et qui communique au système en mouvement

(1) Extrait d'un nouvel ouvrage publié par M. Berthelot, sous le titre suivant : *Sur la force des matières explosives d'après la thermochimie*, 2 v. in-8°, Gauthier Villars.

une force vive énorme et un excès de pression considérable. Aussi la vitesse de l'onde explosive est-elle tout à fait différente de celle des ondes sonores transmises dans le même milieu. Nous avons observé, par exemple, avec le mélange oxhydrique une vitesse de 2,841 mètres par seconde; tandis que celle de l'onde sonore est seulement de 514 mètres (à 0°). Avec le mélange oxycarbonique, la vitesse de l'onde explosive s'élève à 1,089 mètres; au lieu de 328 mètres, vitesse de l'onde sonore dans ce mélange même; ou bien encore 264 mètres, vitesse de l'onde explosive dans l'acide carbonique résultant de la transformation du système.

1. Observons d'ailleurs que le phénomène explosif ne se reproduit pas périodiquement : il donne lieu à une onde unique et caractéristique, tandis que le phénomène sonore est engendré par une succession périodique d'ondes, pareilles les unes aux autres.

2. Exposons les caractères précis qui définissent cette onde nouvelle :

1° Son premier caractère, c'est de se propager uniformément : ce que montrent les expériences faites avec les mélanges oxyhydriques, les mélanges oxycarboniques et les mélanges oxycyaniques; expériences exécutées dans des tubes de plomb, de caoutchouc et de verre, sous des longueurs qui ont varié de 40 mètres à 30 mètres et à 20 mètres.

2° La vitesse de l'onde explosive dépend essentiellement de la nature du mélange explosif, et non de la matière du tube qui le contient (plomb, caoutchouc).

3° L'influence du diamètre du tube sur la vitesse de l'onde n'est pas sensible, lorsqu'on passe d'un diamètre de 5 millimètres à un diamètre triple, soit 15 millimètres. Cependant elle est manifeste dans un tube capillaire : mais la diminution, même dans ce cas extrême (2,390 mè. au lieu de 2,840 mè.), n'est pas excessive. En un mot, la vitesse devient de moins en moins dépendante du diamètre, à mesure que l'accroissement de celui-ci laisse plus de liberté aux mouvements propres des particules gazeuses et diminue le frottement contre les parois.

Ces conclusions sont conformes à celles de M. Regnault sur la vitesse de l'onde sonore dans les tubes. (*Mémoires de l'Académie des sciences*, t. XXXVII, p. 456).

4° La vitesse de l'onde explosive est indépendante de la pression, c'est-à-dire de la condensation de la matière : celle-ci ayant

varié, dans nos expériences, entre des limites comprises entre 1 et 3, toujours au voisinage de la pression atmosphérique.

C'est là une propriété fondamentale; car elle établit que la vitesse de propagation de l'onde explosive est régie par les mêmes lois générales que la vitesse du son.

5° La relation théorique qui existe entre la vitesse de l'onde explosive et la nature chimique du gaz qui la transmet peut être établie; si l'on remarque l'excès de force vive communiquée aux molécules, l'acte de la combinaison chimique n'est autre chose que la chaleur même dégagée dans la réaction; la pression exercée par les molécules sur les parois des vases en est la traduction immédiate, d'après les théories présentes.

Nous arrivons donc à un point où ces deux ordres de notions, notions mécaniques et notions thermiques, tendent à se confondre.

Précisons cette traduction : la force vive de translation des molécules du système gazeux, produite par la réaction et renfermant toute la chaleur développée par celle-ci, est proportionnelle à la force vive de translation du même système gazeux, contenant seulement la chaleur qu'il retient à zéro. Or, à 0°, le gaz, produit par la réaction, renferme une quantité de chaleur q , égale à $273\ c$ (c étant la chaleur spécifique); au moment de la combinaison, il contenait en outre la chaleur Q , dégagée par cette combinaison, soit en tout $Q + q$. Les forces vives de translation, $\frac{1}{2} m \theta^2$, dans ces deux états, sont donc entre elles dans le rapport $\frac{Q + q}{q}$. Par suite : $\theta_0 = \theta_1 \sqrt{\frac{Q + q}{q}}$, expression dans laquelle la température absolue n'entre pas.

On a d'ailleurs, d'après M. Clausius : $\theta_0 = 29^m,354 \sqrt{\frac{273}{\rho}}$, ρ étant la densité du gaz rapporté à l'air.

Cette formule a été vérifiée par nous, au moins d'une manière approchée, pour une vingtaine de mélanges gazeux, de compositions fort diverses.

3. Ainsi, il semble que dans l'acte de l'explosion, un certain nombre de molécules gazeuses, parmi celles qui forment la tranche enflammée tout d'abord, soient lancées en avant avec toute la vitesse correspondant à la température maximum développée par la combinaison chimique : leur choc détermine la pro-

pagation de celle-ci dans la tranche voisine, et le mouvement se reproduit de tranche en tranche, avec une vitesse, sinon identique, du moins comparable à celle des molécules elles-mêmes.

La transmission de la force vive, dans ces conditions d'action extrêmement rapide, s'opère peut-être plus aisément entre molécules gazeuses de même nature, en vertu d'une sorte d'unisson, qui coordonne des mouvements similaires qu'entre les molécules du gaz et la paroi environnante.

Les choses se passent autrement, comme nous le dirons, dans les cas où le système en ignition a le temps de perdre une partie de sa chaleur, communiquée à des gaz étrangers ou à des corps voisins, non susceptibles d'éprouver la même transformation chimique.

4. Nous venons de dire que l'onde explosive se propage uniformément et que sa vitesse est indépendante de la pression, ainsi que de la matière et du diamètre des tubes, au-dessus d'une certaine limite.

Cette vitesse constitue dès lors, pour chaque mélange inflammable, une véritable constante spécifique, dont la connaissance offre un grand intérêt, au point de vue de la théorie des mouvements des gaz, comme à celui des applications à l'emploi des matières explosibles. C'est pourquoi il nous a paru utile d'en approfondir l'étude, en opérant sur un grand nombre de mélanges de composition fort diverse.

I.

Nature du mélange	Vitesse trouvée par expérience V (par seconde).
Hydrogène $H^2 + O^2$	2810 ^m
Oxyde de carbone $C^2O^2 + O^2$	1089
Acétylène $C^4H^2 + O^{10}$ ou $(CH)^2 + O^5$	2182,5
Éthylène $C^2H^4 + O^{12}$ ou $(CH^2)^2 + O^6$	2209,5
Méthyle $C^4H^6 + O^{14}$ ou $(CH^3)^2 + O^7$	2363
Formène $C^2H^4 + O^8$, ou $(CH^2)^2 + O^4$	2287
Cyanogène $C^4Az^2 + O^8$ ou $(CAz)^2 + O^4$	2195

II.

Oxyde de carbone et hydrogène $C^2O^2 + H^2 + O^4$	2008
$2C^2O^2 + 3H^2 + O^{10}$	2170
Éthylène et hydrogène $C^4H^4 + H^2 + O^{14}$	2417
$C^4H^4 + 2H^2 + O^{16}$	2579
Méthyle et hydrogène $C^4H^6 + H^2 + O^{16}$	2250

III.

1° Protoxyde d'azote et hydrogène $Az^2O^2 + H^2$.	2284	
Oxyde de carbone $Az^2O^3 + C^2O^2$	1106,5	
Cyanogène $4Az^2O^2 + C^4Az^2$	2035,5	
2° Bioxyde d'azote et cyanogène $4AzO^2 + C^4Az^2$.		La détonation ne se propage pas dans le tube.

Un cas des plus intéressants et des plus décisifs pour la théorie est celui des mélanges isomères, c'est-à-dire tels que la composition du système final soit la même. On élimine ainsi l'influence de la nature individuelle des gaz combustibles et même des gaz comburants.

IV.

1^{er} GROUPE. — GAZ COMBUSTIBLES HYDROCARBONÉS ET OXYGÈNE PUR.

1° Formène et mélanges isomères.

Nature du mélange.	Vitesse trouvée V.
$2(C^2H^4 + O^8)$	2287
$C^4H^6 + H^2 + O^{16}$	2250
$C^4H^4 + 2H^2 + O^{16}$	2579

2° Méthyle et mélanges isomères.

$C^4H^6 + O^{14}$	2363
$C^4H^4 + H^2 + O^{14}$	2417

2^e GROUPE. — GAZ HYDROCARBONÉS, COMPARÉS AUX MÉLANGES HYDROXYCARBONÉS.

3° Éthylène et mélange isomère.

$C^4H^4 + O^{12}$	2219,5
$2(C^2O^2 + H^2 + O^6)$	2008

4° Méthyle et mélange isomère.

$C^4H^6 + O^{14}$	2363
$2C^2O^2 + 3H^2 + O^{10}$	2170

5° Cyanogène mêlé d'azote et mélange isomère.

$C^4Az^2 + Az^2 + O^8$	2043,6
$2(C^2O^2 + Az^2 + O^2)$	1000 ?

3^e GROUPE. — GAZ COMBURANTS COMPOSÉS, COMPARÉS
AUX MÉLANGES FORMÉS PAR L'OXYGÈNE PUR.

6^e Hydrogène.

$\{ \text{H}^2 + \text{Az}^2\text{O}^2$	2284
$\{ \text{H}^2 + \text{Az}^2 + \text{O}^2$	2121

7^e Oxyde de carbone.

$\{ \text{C}^2\text{O}^2 + \text{Az}^2\text{O}^2$	1106,5
$\{ \text{C}^2\text{O}^2 + \text{Az}^2 + \text{O}^2$	1000 ?

Ces mélanges satisfont à la loi d'une manière approchée, sauf pour l'oxyde de carbone. Les mélanges isomères ont des vitesses généralement voisines. Ils permettent d'apprécier avec plus de précision l'influence de la chaleur dégagée, Q , en éliminant l'influence de la densité, celle de la chaleur spécifique des produits et même celle de la composition individuelle, qui sont les mêmes. Il suffit dès lors de diviser les vitesses trouvées par $\sqrt{Q}$, pour établir la comparaison. On obtient ainsi :

1 ^o	3,68,	3,48,	3,69;
2 ^o	3,95,	3,92;	
3 ^o	3,91,	3,98;	
4 ^o	3,93,	3,88;	
5 ^o	3,99,	2,70;	
6 ^o	8,13,	8,73;	
7 ^o	3,67,	3,83.	

On voit que la coïncidence est en général plus marquée encore; à l'exception du groupe 5^o, dans lequel on compare l'oxyde de carbone, qui ne satisfait pas à la relation générale, avec le cyanogène.

Examinons maintenant l'influence des gaz inertes, qui ne participent pas à la combustion.

V.

Hydrogène et azote.

Nature du mélange.	Vitesse trouvée V.
$\text{H}^2 + \text{O}^2$	2810
$\text{H}^2 + \text{Az}^2 + \text{O}^2$	2121
0,30 H + 0,70 Air	1439
0,267 H + 0,733 Air	1201
0,233 H + 0,767 Air	1205
0,217 H + 0,783 Air	La détonation ne se propage pas.

Oxyde de carbone et azote.

$C^2O^2 + O^2$	1809
$C^2O^2 + Az^2 + O^2$	1000? Propagation douteuse.
0,30 CO + 0,70 Air	La détonation ne se propage pas.

Formène et azote.

$C^2H^4 + O^8$	2287
$C^2H^4 + 2Az^2 + O^8$	1858
$C^2H^4 + 4Az^2 + O^8$	1151
$C^2A^4 + 7,52 Az^2 + O^8$ (Formène + Air)	La détonation ne se propage pas.

Cyanogène et azote.

$C^4Az^2 + O^8$	2195
$C^4Az^2 + Az^2 + O^8$	2044 .
$C^4Az^2 + 2Az^2 + O^8$	1203,8
$C^4Az^2 + 4Az^2 + O^8$	La détonation ne se propage pas.

En somme, la vitesse de translation des molécules gazeuses, conservant la totalité de la force vive qui répond à la chaleur dégagée par la réaction, peut être regardée comme une limite représentant la vitesse maxima de propagation de l'onde explosive.

Mais cette vitesse est diminuée par le contact des gaz et autres corps étrangers; elle l'est également lorsque la masse enflammée au début est trop petite et trop rapidement refroidie par rayonnement; elle l'est encore lorsque la vitesse élémentaire de la réaction chimique (*Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 14) est trop faible, comme il paraît arriver avec l'oxyde de carbone. Dans ces conditions, il y a ralentissement de l'onde, et celle-ci peut même cesser de se produire; la combustion se propageant alors de proche en proche suivant une loi beaucoup plus lente.

Nous avons étudié les conditions d'établissement de l'onde explosive et la période d'état variable qui précède cet établissement, période analogue à celle qui précède l'établissement de l'onde sonore. Cette étude rend compte des nombres inégaux, et différant parfois dans le rapport de 1 à 2,000, observés par les divers savants qui ont étudié la vitesse de propagation de l'inflammation.

Nous avons aussi défini les limites de composition au-dessous desquelles l'onde explosive cesse de se propager, limites fort

différentes des limites de combustibilité et beaucoup plus élevées.

D'après l'ensemble de ces observations, la propagation de l'onde explosive est un phénomène tout à fait distinct de la combustion ordinaire. Elle a lieu seulement lorsque la tranche enflammée exerce la pression la plus grande possible sur la tranche voisine; c'est-à-dire lorsque les molécules gazeuses enflammées possèdent la vitesse et, par conséquent, la force vive de translation maximum : ce qui n'est autre chose que la traduction mécanique de ce fait qu'elles conservent la presque totalité de la chaleur développée par la réaction chimique. C'est ce que prouve la concordance approchée des calculs fondés sur l'évaluation théorique de la force vive de translation avec les nombres expérimentaux trouvés par la vitesse de l'onde explosive. C'est ce que montre également l'accroissement corrélatif des pressions et des vitesses, au voisinage du point enflammé.

Observons que c'est le mouvement ondulatoire qui se propage, et non la masse gazeuse qui se transporte avec de si grandes vitesses. En effet, la vitesse de l'onde est la même, comme nous l'avons établi, dans un tube ouvert aux deux bouts, fermé à un bout et ouvert à l'autre, ou même fermé aux deux bouts.

Ceci résulte encore des expériences sur le mélange oxyhydrique, dans lesquelles nous avons trouvé la même vitesse : soit pour la propagation de la flamme (attestée par la destruction des interrupteurs solides à fulminate); soit pour la propagation de la pression (d'après le piston). Les tracés montrent également que la pression atteint de suite son maximum, au contact de la tranche enflammée avec la tranche placée immédiatement devant elle.

Plusieurs conditions concourent à ces effets.

Il faut d'abord que la masse enflammée au début ne soit pas trop petite, afin que le rayonnement et la conductibilité n'enlèvent pas à cette masse dans un temps donné une dose de chaleur, c'est-à-dire de force vive, supérieure à celle qui est indispensable pour la propagation de l'onde. En effet, si le rayon de la sphère enflammée est égal à l'épaisseur de la couche rayonnante, la déperdition de la chaleur est proportionnellement plus grande que si la couche rayonnante occupe seulement une fraction du rayon.

Il y a plus : lorsque le nombre des molécules qui entourent le

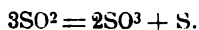
dans des conditions de pression croissante, finit par passer au régime de détonation.

Ces deux régimes, et les conditions générales qui définissent l'établissement de chacun d'eux et la transition de l'un à l'autre, ne s'appliquent pas seulement aux mélanges gazeux explosifs, mais aussi aux systèmes explosifs solides et liquides; attendu que ces derniers se transforment en tout ou en partie en gaz, au moment de la détonation.

Contributions à l'histoire des réactions entre le soufre, le carbone, leurs oxydes et leurs sels; par M. BERTHELOT.

1. L'étude des produits de l'explosion de la poudre m'a conduit à faire quelques observations sur les actions réciproques du soufre, du carbone, de leurs oxydes et de leurs sels. J'ai opéré tantôt au moyen de l'étincelle électrique, tantôt au moyen de la chaleur rouge. Dans les deux cas, il y a intervention d'énergies étrangères aux actions chimiques proprement dites, développées par l'électricité, ou par l'échauffement, spécialement de compositions successives, dissociations et changements d'état moléculaires (carbone gazeux, soufre gazeux ramené à son poids moléculaire normal, au lieu du soufre à densité triple observable vers 448°).

2. *Gaz sulfureux*. — On sait qu'une série d'étincelles électriques décomposent le gaz sulfureux en soufre et acide sulfurique.



J'ai étudié de plus près cette décomposition, en opérant dans un tube scellé, avec des électrodes de platine, il faut plusieurs heures pour décomposer la moitié du gaz, et la décomposition s'arrête à un certain terme. Elle ne forme pas d'oxygène libre, mais une partie du soufre s'unit au platine; tandis que le surplus forme avec l'acide sulfurique anhydre un composé spécial visqueux, lequel absorbe pour son propre compte une certaine dose de gaz sulfureux.

Ainsi un certain équilibre entre le soufre gazeux et l'acide sulfurique gazeux, opposés au gaz sulfureux, tend à se produire sur le trajet de l'étincelle.

3. *Oxyde de carbone*. — On sait que l'oxyde de carbone, sous l'influence de l'étincelle ou même de la température du

rouge blanc (Deville), se décompose en partie en carbone et acide carbonique.

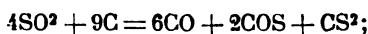


Mais la réaction demeure limitée à quelques millièmes. J'ai reconnu qu'elle a lieu dès le rouge vif et même à la température du ramollissement du verre. Le carbone se déposant au point où le tube de porcelaine sort du fourneau, l'on a un abaissement de température, même sans recourir à l'artifice du tube chaud et froid. On le manifeste mieux encore en plaçant des fragments de pierre ponce dans cette région du tube. Une trace d'acide carbonique produit simultanément, peut être ainsi constatée avec quelque précaution dans les gaz recueillis.

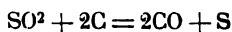
Quoique si faible et si peu sensible, cette réaction offre cependant une grande importance, car elle intervient, aussi bien que la dissociation du gaz carbonique en oxyde de carbone et oxygène, dans la réduction des oxydes métalliques et une multitude d'autres réactions pyrogénées.

Opposons maintenant le soufre et le carbone, soit libres, soit combinés.

4. *Gaz sulfureux et carbone* (Braise de boulanger calcinée au préalable pendant plusieurs heures au rouge blanc, dans un courant de chlore sec, puis refroidie dans un courant d'azote). — En opérant dans un tube de porcelaine rouge de feu, j'ai recueilli un gaz formé d'oxyde de carbone, d'oxysulfure de carbone et de sulfure de carbone (analysable par les procédés que j'ai indiqués autrefois), d'après les rapports suivants :



une petite quantité de soufre libre s'est sublimée en même temps. Ceci s'explique en admettant que le carbone a pris tout l'oxygène du gaz sulfureux.



et que le soufre gazeux, mis à nu, s'est combiné pour son propre compte en partie au carbone et en partie à l'oxyde de carbone.

Dans ces expériences, le carbone contenu dans le tube se recouvre d'une sorte d'enduit et éprouve une désagrégation remarquable, qui le divise en petits fragments, suivant trois plans rectangulaires, circonstances qui paraissent dues à l'état de dissociation propre du sulfure de carbone, lequel se détruit, en

partie, aux températures mêmes auxquelles il se forme, d'après mes anciennes observations.

5. *Acide carbonique et soufre.* — L'expérience a été faite à deux températures différentes.

1° On porte le soufre à l'ébullition dans une cornue et on le fait traverser par un courant lent de gaz carbonique sec. Cette réaction a été donnée comme produisant de l'oxysulfure de carbone. Il n'en est rien, comme je m'en suis assuré par des essais très précis. Ce qui a pu occasionner l'erreur ce sont les traces d'hydrogène sulfuré que le soufre, même le mieux purifié, dégage toujours lorsqu'on le chauffe. Le soufre en ébullition est sans action sur le gaz carbonique.

2° Si l'on dirige à travers un tube de porcelaine rouge de feu le gaz carbonique mêlé de vapeur de soufre, on observe au contraire une réaction, très faible à la vérité, mais incontestable. En effet le gaz dégagé renfermait sur 100 volumes (outre l'acide carbonique) :

2 v. COS; 1 vol CO; 0 vol,5 SO².

Ces petites quantités me paraissent attribuables non à l'attaque propre de l'acide carbonique par le soufre, mais à sa dissociation préalable en oxyde de carbone et oxygène, dissociation légère d'ailleurs dans ces conditions, mais que la présence du soufre, qui s'unit à la fois à l'oxygène et à l'oxyde de carbone, tend à rendre manifeste.

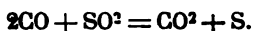
6. *Gaz carbonique et sulfureux.* — J'ai mélangé les deux gaz à volumes égaux, je les ai introduits dans un tube de verre muni d'électrodes de platine, puis j'ai scellé à la lampe. Après deux heures et demie de fortes étincelles, on a retrouvé sur 100 volumes primitifs :

Diminution de volume	19
SO ²	38
CO ²	23
CO	20

Le gaz sulfureux semble plus stable que le gaz carbonique, contrairement à ce que l'on aurait pu croire, chacun des deux gaz se décomposant d'ailleurs pour son propre compte.

7. *Gaz sulfureux et oxyde de carbone.* — 1° Le mélange, fait à volumes égaux, a été dirigé lentement à travers un tube de porcelaine très étroit, rouge de feu.

1° L'oxyde de carbone a réduit le gaz sulfureux.



Mais la réduction est demeurée incomplète, comme l'expérience faite avec l'acide carbonique permettait de le prévoir.

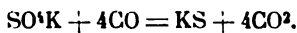
2° On a mêlé deux volumes d'oxyde de carbone et un volume de gaz sulfureux, et on les a introduits dans un tube de verre pourvu d'électrodes de platine, puis scellé. On a fait passer une série d'étincelles.

On voit encore ici la réduction de l'acide sulfureux par l'oxyde de carbone. Mais, circonstance remarquable, une portion considérable du premier gaz se détruit pour son propre compte, sans céder son oxygène à l'oxyde de carbone et en fournissant ce même composé de soufre et d'acide sulfurique déjà signalé, et qui se condense aux parois du tube.

8. *Composés salins.* — Tous les oxysels alcalins du soufre étant ramenés vers le rouge à l'état de sulfate et de sulfure, je me suis borné à envisager ces deux sels ainsi que le carbonate de potasse, et je les ai fait agir sur le soufre, le carbone et leurs oxydes gazeux. Les sels étaient contenus dans des nacelles disposées dans un tube de porcelaine.

9. *Sulfate de potasse et acide carbonique.* — Au rouge vif, pas d'action. A une température plus haute, il conviendrait sans doute de tenir compte de la dissociation des sulfates, observée par M. Boussingault.

10. *Sulfate de potasse et oxyde de carbone.* — Au rouge vif le sulfate est changé en sulfure, ou plutôt en polysulfure (1), renfermant quelques flocons de carbone et l'on a recueilli un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, la proportion relative du même gaz variant entre les quatre cinquièmes et la moitié, suivant la vitesse du courant et la température. La réaction principale est ici



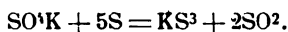
Il y a une trace de carbonate.

11. *L'action réductrice du charbon sur le sulfate de potasse* est trop connue pour qu'il m'ait paru utile de la reproduire.

(1) La formation constante du polysulfure a été remarquée par Gay-Lussac, Berzélius, Bauer et par tous les observateurs. Elle tient à quelque réaction complémentaire mal connue, telle que la formation d'un oxysulfure de potassium.

12. *Sulfate de potasse et acide sulfureux.* — Au rouge vif pas d'action.

13. *Sulfate de potasse et soufre.* — On peut évaporer le soufre en présence du sulfate de potasse, sans qu'il y ait réaction si l'on opère au-dessous du rouge. Au contraire, dans un tube de porcelaine rougi, la vapeur de soufre réduit le sulfate de potasse avec production de polysulfure et de gaz sulfureux.



Cette formation n'a jamais été totale. Elle ne paraît pas d'ailleurs représenter le terme d'une suite de changements où interviennent les oxydes inférieurs du soufre, dont on retrouve, en effet, des traces en ménageant l'action.

La réaction bien connue du sulfure de carbone sur le sulfate de potasse qu'il change en sulfure peut être regardée en bloc comme la somme de celle du soufre et du carbone; mais elle serait aussi précédée par des composés intermédiaires, tels que le sulfocarbonate, d'après M. Schone.

14. *Soufre et carbonate de potasse.* — C'est là une réaction des plus étudiées. Au rouge, elle fournit du sulfure, du sulfate et de l'acide carbonique $4\text{CO}^2\text{K} + 16\text{S} = 3\text{KS}^3 + \text{SO}^{\text{K}} + 4\text{CO}^2$. Mais ce sont là aussi les termes extrêmes de réactions successives, l'hyposulfite, par exemple, se formant à 250°, d'après Mitscherlich.

15. *Carbone et carbonate de potasse.* — Rappelons ici que cette réaction fournit de l'oxyde de carbone et du potassium, non sans formation de divers composés secondaires, tels que les acétylures. La dissociation du carbonate de potasse intervient d'ailleurs (Deville).

16. *Carbonate de potasse et acide sulfureux.* — Si le gaz prend rapidement le sel chauffé au rouge, se change en sulfate avec une trace seulement de sulfure. Si le courant est lent, le sulfure augmente.

17. *Acide carbonique et sulfite.* — Il se forme du sulfate, du polysulfure et un peu de carbonate. Le métasulfite donne les mêmes produits.

18. *Acide carbonique et polysulfure de potassium.* — Il se sublime du soufre et le gaz dégagé renferme environ trois centièmes d'un mélange d'oxyde de carbone, d'acide sulfureux et d'oxysulfure; c'est la même réaction que celle du soufre par

l'acide carbonique, réaction attribuable à la dissociation de ce composé. Une petite quantité de carbonate alcalin, formée en même temps, paraît résulter aussi de cette dissociation, l'oxygène qu'elle fournit concourant avec l'excès d'acide carbonique pour déplacer le soufre.

19. De ces faits résultent plus d'une conséquence relativement à l'étude des réactions produites pendant l'explosion de la poudre.

Par exemple, si le carbonate de potasse subsiste en présence du soufre résultant du polysulfure produit simultanément, c'est apparemment que ces deux sels ne prennent pas naissance au même point de la matière en ignition.

Ce même soufre devrait aussi attaquer le sulfate de potasse, si les corps étaient maintenus en entier; l'oxyde de carbone détruirait le sulfate, s'il se formait au même endroit, ou s'il demeurerait quelque temps en contact avec le sel fondu, etc.

On voit par là comment le caractère plus ou moins homogène du mélange principal, la durée plus ou moins grande de la combustion, et la vitesse variable du refroidissement peuvent faire varier la nature des produits ultimes entre des limites extrêmement étendues.

Dispositif pour l'emploi du saccharimètre à pénombres;

par **M. E. ALLARY** (1).

Les variations d'éclat de la lampe à flamme de sodium, généralement employée pour l'éclairage du saccharimètre à pénombres, fatiguent beaucoup la vue et rendent surtout les observations limites difficiles à faire, si on ne possède une grande habitude du maniement de l'appareil.

J'ai adopté un dispositif qui simplifie le mode opératoire, rend les expériences moins pénibles et de plus évite la consommation du gaz. Au lieu d'être éclairé par une lampe, le polariseur est simplement coiffé d'un cylindre de carton, noirci à l'intérieur et percé d'une ouverture circulaire, recouverte d'un papier transparent d'un jaune se rapprochant autant que possible du jaune spectral; l'observateur recouvre tout l'appareil d'un voile noir qui lui enveloppe aussi la tête et, les choses ainsi préparées, procède à la mise au point et à l'étude des liqueurs en expériences, la lecture des degrés se fait ensuite au grand jour. Le papier jaune peut être remplacé par un verre de même teinte; mais l'appareil à

(1) Reçu le 7 octobre.

papier transparent, simple à construire, est très suffisant pour les essais industriels; il est avantageux de diriger la lunette sur un mur blanc bien éclairé.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la réduction des combinaisons tungstiques; par M. O. von der PFORDTEN (1).

L'auteur a étendu à l'acide tungstique les recherches qu'il a fait connaître sur l'acide molybdique (t. 39, p. 250). La réduction de l'acide tungstique en solution acide, par le zinc, fournit le bioxyde de tungstène (Wœhler). L'auteur a constaté que tel est bien le point final de la réduction; aussi est-il possible d'utiliser cette réaction pour le dosage volumétrique du tungstène. Pour cela, on introduit 14 à 15 grammes de zinc pur ou d'une teneur connue en fer, dans la solution du tungstate ($0^{\text{er}}, 1$ au plus de fer) dans 70 à 80 cc. d'acide chlorhydrique à 27 0/0 chauffé au bain-marie. Quand la solution est devenue rouge, on la refroidit, on la verse dans une capsule de porcelaine contenant un excès de permanganate, du sulfate manganeux et de l'acide sulfurique dilué. On étend à 1 litre, on ajoute un excès de sulfate ferroso-ammonique et on titre cet excès par le permanganate. ED. W.

Recherches sur les combinaisons de l'or; par M. P. SCHOTTLAENDER (2).

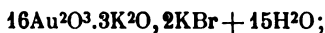
Chlorhydrate de chlorure d'or. — Les cristaux de ce sel ferment $3\text{H}^2\text{O}$ suivant M. R. Weber; $4\text{H}^2\text{O}$ suivant M. J. Thomson. L'auteur confirme l'indication de M. Weber. Pensant obtenir un chloraurate d'argent, il a traité ce sel acide par le carbonate d'argent, mais n'a obtenu qu'un mélange de chlorure d'argent et d'oxyde d'or.

Bromo-aurate de potassium. — Il cristallise le plus souvent par

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 508.

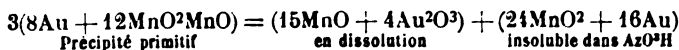
(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 217, p. 312 à 380.

suite de sursaturation en un amas feutré de petites aiguilles. L'étude des cristaux isolés a montré qu'ils appartiennent au type clinorhombique (Bonsdorf les a décrits comme orthorhombiques). Faces principales *m* et *p*; rapport des axes 1.25 : 1 : 0.44. Inclinaison = 86°, 15. Ce sel n'est pas déliquescent à l'air humide. Il est soluble dans 5 p. 12 d'eau à 15°, dans 1 p. 56 à 40° et dans 0 p. 48 à 67°; il est moins soluble en présence du bromure de potassium. L'éther le dédouble. Lorsqu'on le traite, molécule par molécule, par le carbonate potassique, on obtient un précipité dense, rouge fuchsine, ayant pour composition



la solution filtrée abandonne par l'évaporation un produit orangé ayant à peu près la même composition. Avec le bicarbonate de potassium en excès, on obtient une solution d'un jaune rouge clair, qui devient incolore par l'ébullition.

Chlorure d'or et acétate de manganèse. — Lorsqu'on ajoute une solution d'acétate de manganèse à une solution de trichlorure d'or neutre, on obtient un précipité noir, soluble dans l'acide chlorhydrique et constituant un mélange d'or et d'un oxyde manganoso-manganique, de composition variable. Ce mélange, qui présente une certaine analogie avec le pourpre de Cassius, cède une certaine quantité d'or quand on l'agit avec du mercure. L'acide sulfurique concentré ne le dissout jamais totalement quoiqu'il puisse dissoudre un mélange artificiel d'or et de MnO^2 . Le cyanure de potassium dissout tout l'or et une partie du manganèse, en donnant une solution presque incolore. La potasse et l'ammoniaque sont sans action. L'acide azotique concentré et pur dissout une notable quantité d'or en même temps que l'acide manganoux, tandis que MnO^2 et le reste de l'or restent insolubles. On a par exemple :



L'hyposulfite de sodium agit sur le précipité, dissout de même une partie de l'or sous forme d'hyposulfite double, mais pas de manganèse. En présence du sel ammoniac, l'or n'est que partiellement précipité par l'acétate de manganèse; le précipité brun clair fournit, lorsqu'on le traite par HCl , un produit cristallin explosible contenant de l'or, du chlore et les éléments de l'ammoniaque.

Hydrate de protoxyde d'or $3\text{Au}^2\text{O}^3.2\text{H}^2\text{O}$. — L'auteur l'ol

tient en décomposant par l'eau le sulfate aureux, qui sera décrit plus loin. On traite ce sel par l'acide sulfurique concentré ; après quelque temps, on décante la solution colorée renfermant du sulfate aurique ; on fait essorer le dépôt sur une plaque de porcelaine poreuse, puis on le broie avec de l'eau. Le protoxyde d'or est immédiatement mis en liberté ; il est mélangé de parcelles d'or métalliques, qu'on sépare par lévigation.

L'hydrate aureux ainsi obtenu est une poudre cristalline noire. Il ne perd la moitié de son eau qu'à 130° , le reste de l'eau n'est éliminé qu'entre 160 et 205° en même temps qu'il y a perte d'oxygène. La réduction complète n'a lieu qu'à une température plus élevée. Le mercure n'enlève à cet hydrate que des traces d'or ; la potasse concentrée et bouillante est sans action. On n'a donc à faire ni à un mélange d'or et de trioxyde, ni à un mélange de sous-oxyde et de trioxyde. L'acide chlorhydrique le dédouble en or métallique et trioxyde qui se dissout.

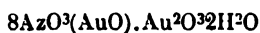
Hydrate aurique. — L'auteur l'a préparé par trois procédés différents : 1° on mélange 3 parties de peroxyde de manganèse pur, provenant du nitrate, avec 4 parties d'or en poudre ou en éponge, on fait une pâte de ce mélange avec une solution de nitrate de manganèse et on chauffe cette pâte à 170° jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses. Le produit sec est alors introduit peu à peu dans huit fois son poids d'acide sulfurique concentré chauffé à 250° . On maintient cette température pendant une heure, puis on laisse refroidir. La liqueur acide, séparée des cristaux orangés qui se sont déposés (sulfate acide de manganèse, avec 4 à 5 0/0 sulfate d'or), est ensuite versée dans l'eau. L'hydrate aurique se sépare sous la forme d'un précipité volumineux rouge brun clair qu'on lave par décantation. Quand le lavage a éliminé presque tout l'acide, le dépôt de l'hydrate ne se fait que difficilement et il faut continuer le lavage, puis la filtration avec de l'eau contenant 20 grammes environ d'acide azotique par litre. Sec, le produit, qui retient toujours des traces d'acide sulfurique, forme une masse veloutée cristalline.

La seconde méthode consiste à décomposer par l'eau le nitrate d'or acide ; la troisième, à décomposer le sulfate acide par l'eau. Les produits ainsi obtenus ont pour composition, après dessiccation prolongée dans le vide, $\text{AuO}(\text{OH})$, soit $\text{Au}^2\text{O}^3\text{H}^2\text{O}$. Cet hydrate noircit à 148° en perdant de l'eau ; la déshydratation est complète à 200° , sans perte d'oxygène.

AZOTATES AURIQUES. *Sel acide* $(\text{AzO}^3)^3\text{Au}$. $\text{AzO}^3\text{H} + 3\text{H}^2\text{O}$. — L'hydrate aurique se dissout peu à peu dans 3 parties 6 d'acide azotique incolore, de 1,49 de densité, chauffé au bain-marie. La solution d'abord trouble et verdâtre devient finalement jaune et limpide. On la décante d'un peu d'or qui s'est séparé et on la place dans un mélange réfrigérant; après quelques heures, elle dépose des cristaux volumineux. On peut aussi la concentrer à 60 ou 80°, puis l'abandonner sur de la chaux sodée. Ces cristaux sont des octaèdres, d'apparence triclinique. Ils fondent à 72° en un liquide brun, en perdant de l'acide azotique et en donnant à la longue une masse presque noire qui paraît être l'azotate neutre. A 100°, il perd 50 0/0 de son poids en donnant l'azotate basique Az^2O^5 . $2\text{Au}^2\text{O}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$ (soit 2 $\text{AzO}^3(\text{AuO})$. $\text{Au}^2\text{O}^3.2\text{H}^2\text{O}$). A 130°, il perd de nouveau du poids et à 180°, il commence à y avoir de l'or réduit. L'eau décompose l'azotate acide en mettant de l'hydrate aurique en liberté.

Le sel basique ci-dessus est une poudre amorphe brune, qui ne se dissout que difficilement dans l'acide azotique.

Azotate d'auryle $5\text{AzO}^3(\text{AuO})$. $\text{H}^2\text{O}(?)$. — Il a été obtenu en dissolvant, par une digestion prolongée à 100°, l'hydrate aurique dans l'acide azotique de 1,40 de densité, puis évaporant dans le vide en présence de chaux sodée. C'est une masse amorphe, noire et brillante. L'auteur signale aussi un sel basique



Azotate acide double d'or et de potassium



Il a été obtenu en dissolvant l'azotate acide d'or avec deux molécules de salpêtre dans une petite quantité d'acide azotique pur. Par évaporation dans le vide, il se dépose en tables ou en prismes courts (sans doute clinorhombiques) d'un jaune verdâtre-pâle. L'eau le décompose.

SULFATES D'OR. — *Sulfate d'auryle acide* $\text{SO}^4\text{H}(\text{AuO})$. — Poudre cristalline d'un jaune serin qu'on obtient en chauffant vers 200° l'azotate correspondant avec de l'acide sulfurique. Il se produit aussi par dissolution de l'hydrate aurique dans l'acide sulfurique à 90 0/0, et chauffant à 180°. Il est très difficile d'obtenir ce sel sans accompagnement d'un peu d'or réduit.

Ce sel attire l'humidité et se décompose alors en oxyde d'or

et acide sulfurique. L'acide chlorhydrique le dissout en produisant le chlorhydrate de chlorure. L'acide azotique concentré est sans action. L'acide sulfurique (8 parties) le dissout à 180-220° en donnant une solution rouge orange qui ne dépose rien par le refroidissement, si ce n'est après plusieurs mois. Cette solution a une tendance très marquée à grimper le long des parois des vases; concentrée par distillation dans le vide, le sel cristallise, mais il est mélangé de cristaux de sulfate aureux.

Sulfate aurico-potassique $(\text{SO}^4)^2 \text{AuK}$ ou $(\text{SO}^4)^3 \text{Au}^2. \text{SO}^4 \text{K}^2$. — On dissout 1 partie de sulfate acide de potassium dans 10 parties de la solution sulfurique précédente et évapore en un bain de sable à 200°. Le sel double se dépose sous la forme d'une poudre cristalline ou d'une croûte jaune claire. Il est plus stable, notamment à l'air humide, que le sulfate d'auryle.

Sulfate aureux $\text{SO}^4 \text{Au}$. — Ce sel se forme lorsqu'on évapore à 250° la solution du sulfate d'auryle dans l'acide sulfurique concentré. Il se dépose alors en petits prismes rouges en même temps qu'il se produit une légère effervescence due au dégagement d'oxygène. Le sulfate aureux est extrêmement sensible à l'humidité, qui détermine aussitôt la mise en liberté de protoxyde d'or. Cette décomposition est même produite par l'acide azotique concentré. Il est insoluble dans l'acide sulfurique concentré, qui le dédouble dans le voisinage de son point d'ébullition en or et sulfate aurique.

Il résulte des faits consignés dans ce long mémoire que le protoxyde d'or, dont l'existence était encore douteuse, constitue bien un degré d'oxydation de l'or qui, dans ce cas, fonctionne comme diatomique; on peut rapporter au même type les chlorure et bromure $\text{Au}^2 \text{Cl}^4, \text{Au}^2 \text{Br}^4$, décrits récemment par M. J. Thomsen (t. 27, p. 50), et qu'il convient de représenter par les formules plus simples $\text{AuCl}^2, \text{AuBr}^2$.

ED. W.

Sur l'hypophosphate d'argent; par M. Jul. PHILIPP (1).

M. Corne (2) a montré récemment que l'acide hypophosphorique décrit pour la première fois par Salzer, prend naissance lorsqu'on chauffe une solution d'azotate de cuivre avec du phosphore. L'azotate d'argent, en présence d'un excès d'acide azotique, se

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 749.

(2) *Journ. de Pharm. et de Chim.*, (5) t. 6, p. 123.

comporte de même. Le phosphore se dissout rapidement, avec effervescence, et par le refroidissement on obtient une cristallisation d'hypophosphate d'argent. Seulement, l'acide azotique ne doit pas agir trop longtemps dans la solution et un excès de phosphore est nécessaire. On doit cesser de chauffer aussitôt que le dégagement tumultueux de gaz se ralentit.

Voici comment il convient d'opérer : On chauffe au bain-marie, dans un ballon spacieux, une solution de 6 grammes d'azotate d'argent dans 100^{cc} d'eau et 100^{cc} d'acide azotique (de 1,2 de densité), puis l'on y ajoute 8 à 9 grammes de phosphore. Dès que la réaction est calmée, on laisse refroidir la solution qu'on sépare du phosphore en excès. On purifie l'hypophosphate d'argent par cristallisation dans l'acide azotique chaud d'où il se dépose en petits cristaux qui renferment $P^2O^6Ag^4$.

Chauffé, l'hypophosphate d'argent se transforme subitement, avec incandescence, en une masse blanche, frittée ou fondue. Dans cette décomposition, qui a lieu sans variation de poids, le sel se dédouble en argent et métaphosphate d'argent :



ED. W.

Emploi du magnésium comme agent réducteur;

par M. M. BALLO (1).

Le magnésium, qui est tout à fait sans action sur l'eau pure, la décompose assez rapidement en présence de trace de chlorure de platine. Le magnésium platiné réduit aussi très rapidement la nitrobenzine.

ED. W.

Oxalate basique de glucinum et de potassium;

par M. J. PHILIPP (2).

L'oxalate de potassium acide dissout une quantité de glucine plus grande que celle qui correspond à l'oxalate neutre double de M. Debray $(C^2O^4)^3Gl^2.3C^2O^4K^2$. La solution saturée de glucine abandonne par l'évaporation de grands cristaux brillants, très réfringents, mais à faces courbes qui empêchent les déterminations cristallographiques. Ce sel a pour composition



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 694.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 752.

Il perd $5H^2O$ à 170° et le reste seulement vers 250° . Desséché complètement, il ne se dissout plus dans l'eau sans résidu. La réaction est légèrement acide. La solution aqueuse se trouble par une ébullition prolongée, mais s'éclaircit de nouveau par le refroidissement.

L'oxalate acide d'ammonium ne donne pas un sel aussi bien caractérisé.

ED. W.

CHIMIE ORGANIQUE.

Recherches sur le valence du carbone; par M. GEUTHER (1).

Après avoir montré que les deux affinités libres de l'oxyde de carbone fonctionnent l'une comme l'autre (t. 36, p. 319 et suiv.), l'auteur a cherché à établir qu'il en est de même pour les deux affinités déjà satisfaites dans l'oxyde de carbone. Pour cela, il a cherché à obtenir des *acétals* mixtes à l'aide de l'aldéhyde, dans le but de voir si l'ordre d'introduction d'un radical alcoolique est indifférent ou non.

OXYCHLORURE D'ÉTHYLIDÈNE, par M. Herm. Laatsch. — Ce corps a été obtenu par M. Lieben, en 1858, en faisant agir HCl sec sur l'aldéhyde. Il est isomérique avec l'éther bichloré. Dans le premier, les deux atomes de chlore sont contenus chacun dans un des deux groupements éthyliques; dans le second, ils sont contenus au contraire dans le même groupement.

L'oxychlorure d'éthylidène, dont l'auteur décrit la préparation, distille à $116-117^\circ$; densité à $14^\circ,5 = 1,136$. L'eau le dédouble avec formation d'acide chlorhydrique. D'un autre côté, MM. Wurtz et Frapolli, en faisant agir HCl sur un mélange d'alcool et d'aldéhyde, ont obtenu le composé $CH^3.CH < \overset{Cl}{OC^2H^3}$ qui se prête à l'obtention des *acétals* mixtes.

L'alcool, en agissant sur l'oxychlorure d'éthylidène, donne, comme produit principal, le corps de Wurtz et Frapolli. L'éthylate de sodium sec donne naissance à l'acétal, accompagné d'alcool, de résine d'aldéhyde, de chlorure de sodium, et sans doute de crotonate de sodium. Avec l'éthylate de sodium accompagné d'alcool, la réaction est différente. Elle s'accomplit à froid et

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 218, p. 12 à 56.

donne ensuite de l'acétal à la distillation; le résidu, additionné d'eau, fournit ensuite des gouttes huileuses qui, séchées et rectifiées, donnent encore de l'acétal et surtout un liquide passant à 155°; densité = 0,891. Il a pour composition $C^4H^8(C^2H^3O)^2O$ et se dédouble facilement en aldéhyde et acétal, $C^2H^4(OC^2H^3)^2 + C^2H^4O$; l'auteur le nomme *oxéthylalcoolate d'éthylidène*. On obtient de même l'*oxyméthylalcoolate d'éthylidène* $C^4H^8(CH^3O)^2O$ en traitant l'oxychlorure d'éthylidène par le méthylate de sodium, en présence de l'alcool méthylique. Il distille à 126°-127°; densité à 12°,5 = 0,953. Il se dédouble spontanément en diméthylacétal $C^2H^4(OCH^3)^2$ et aldéhyde.

Oxypropylalcoolate d'éthylidène $C^4H^8(OC^3H^7)^2O$. Liquide incolore, bouillant à 184°; densité = 0,895. Se dédouble encore plus facilement que les précédents en aldéhyde et dipropylacétal $C^2H^4(OC^3H^7)^2$.

L'oxy-isobutylalcoolate $C^4H^8(OC^4H^9)^2O$ distille à 174°-176°; densité = 0,879..

L'oxyamylalcoolate $C^4H^8(OC^5H^{11})^2O$ distille à 226°-227°; densité = 0,874.

Les alcools, en agissant sur tous ces composés, donnent naissance à un mélange d'acétals simples, jamais à des acétals mixtes. Ainsi, l'oxyméthylalcoolate et l'alcool amylique fournissent le diméthylacétal et le diamylacétal; les produits sont les mêmes lorsque l'on traite l'oxyamylalcoolate d'éthylidène par l'alcool méthylique.

La décomposition de l'oxychlorure d'éthylidène par l'eau en HCl et aldéhyde, sans production d'alcool, conduit l'auteur à représenter ce corps par la formule $CH^3.CHCl-O-CHCl.CH^3$, qui est celle de l'éther de l'alcool monochloré instable $CH^3.CHCl(OH)$.

SUR LE CHLORÉTHYLATE D'ÉTHYLIDÈNE ET SUR LA RÉACTION ENTRE LES ALCOOLS ET LES ACÉTALS, par M. Alb. Backmann.—Le composé de MM. Wurtz et Frappoli peut prendre naissance, comme l'a montré M. Jacobsen (t. 15, p. 212) dans l'action du chlore sur l'éther, et M. Beilstein a essayé de l'obtenir en traitant l'acétal par PCl^5 , mais sans arriver à un résultat précis. L'auteur, reprenant l'étude de cette réaction, a réussi à obtenir ce composé, qui a été caractérisé par sa conversion en acétal. En traitant par le méthylate de sodium le même produit, qui représente le

chloréthylated'éthylidène (ou l'éther monochloré) $\text{CH}^3.\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$

l'auteur a obtenu le *méthyléthylacétal* $\text{CH}^3.\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ liquide distillant entre 80 et 85°; densité = 0,8433, et, en quantité prédominante, le *diméthylacétal* $\text{CH}^3.\text{CH}(\text{OCH}^3)^2$, distillant à 60-65°; densité = 0,8655. Ce dernier résulte évidemment d'un déplacement de l'éthyle par le méthyle dans le méthyléthylacétal. C'est ce qu'ont confirmé les expériences directes qui ont montré d'une manière générale que cette substitution s'effectue dans les acétals par l'action d'un alcool en excès, et cela dans un autre ordre que la substitution des radicaux alcooliques dans les éthers. Il s'est trouvé que *dans les acétals les groupes alcooliques les plus carbonés sont déplacés par les groupes moins carbonés.*

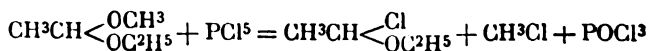
Le *méthyléthylacétal*, chauffé à 120° avec de l'alcool méthylique en excès, est presque entièrement converti après deux jours en diméthylacétal. L'alcool ordinaire, au contraire, ne fournit ainsi que des traces de diéthylacétal. L'alcool propylique est presque sans action sur le méthyléthylacétal; il ne se forme que de petites quantités de *méthylpropylacétal*, isomérique avec l'acétal ordinaire, $\text{C}^2\text{H}^4 < \begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \text{OC}^3\text{H}^7 \end{smallmatrix}$, distillant entre 103° et 105°, et d'*éthylpropylacétal* $\text{C}^2\text{H}^4 < \begin{smallmatrix} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^3\text{H}^7 \end{smallmatrix}$, distillant à 124°-126°.

L'*acétal diméthylque* reste à peu près inaltéré en présence de l'alcool ordinaire ou de l'alcool propylique.

Le *diéthylacétal* est presque complètement transformé en diméthylacétal, avec une très petite quantité d'acétal mixte par l'action de l'alcool méthylique. Traité par l'alcool propylique, il reste en grande partie inaltéré; il ne se forme qu'une petite quantité de *dipropylacétal*, distillant à 142°, et d'*éthylpropylacétal*, bouillant à 124°-126°. Avec l'alcool isoamylique, on obtient une petite quantité de *diamylacétal* impur, qui passe à 194°-196°.

L'auteur a soumis un certain nombre d'éthers à l'action des alcools de la série inférieure à celle du radical alcoolique de l'éther, et n'a jamais observé un déplacement de ce radical.

ACTION DE PCl^5 SUR LE MÉTHYLÉTHYLACÉTAL. La réaction a lieu dans le sens de l'équation :



Action du chloréthylate d'éthylidène sur le méthylate de sodium sec. La réaction donne exclusivement le méthyléthylacétal, sans diméthylacétal.

Décomposition spontanée du chloréthylate d'éthylidène. Au bout de quelques mois, ce composé est en partie détruit, avec mise en liberté de chlorure d'éthyle. En rectifiant alors, presque tout passe vers 80°; ce qui distille à cette température répond à peu près à la formule $C^3H^{12}ClO^3$.

ED. W.

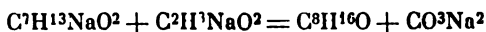
Action de l'oxyde de carbone sur un mélange d'acétate et d'isoamylate de sodium; par M. W. FOETSCH (1).

Ces recherches font suite à celles qu'ont publiées MM. Geuther, Frœliche et Loos (t. 35, p. 568 et suiv.).

On a fait passer très lentement du gaz oxyde de carbone à travers un tube de verre chauffé à 280°, et renfermant un mélange intime d'acétate de sodium et d'iso-amylate de sodium. Quand le gaz ne fut plus absorbé, le contenu du tube fut dissous dans l'eau et soumis à la distillation. Les acétones produites distillent avec l'eau qui retient les sels et un produit résineux de condensation, insoluble et facile à séparer.

La solution saline filtrée, additionnée d'acide sulfurique et soumise à son tour à la distillation, fournit des acides volatils avec la vapeur d'eau et un résidu visqueux acide.

Acétones. Le produit neutre, distillé avec la vapeur d'eau et soumis à la rectification, fournit en premier lieu de l'alcool amylique, puis à 202°-205° (corrigé, 208°-210°) une méthylhexylacétone $C^8H^{16}O$, liquide huileux à odeur éthérée agréable, d'une densité égale à 0,8480. Cette acétone résulte sans doute de la réaction de l'acétate de sodium sur l'amylacétate, d'après l'équation :

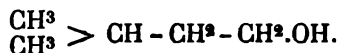


Les acétones supérieures sont en partie décomposées par la distillation, avec élimination de H^2O . La portion passant de 265° à 275°, présente une composition qui se rapproche de la formule $C^{13}H^{26}O$; densité = 0,887. Quant au produit résineux neutre de condensation, il n'a pu être purifié.

Acides. Les portions les plus volatiles renferment de l'acide formique, et sans doute un mélange d'acides acétique, propionique et butyrique. La rectification des acides huileux a donné

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 218, p. 56 à 84.

entre 165° et 200° de l'acide valérianique (bouillant exactement à 177°-178°). Les portions passant de 200° à 240° fournissent un acide qui distille à 216°-218° (corrigé), et qui a pour composition $C^7H^{14}O^2$; c'est l'acide *iso-amylacétique* ou *diméthylpropylacétique*, puisqu'il dérive de l'alcool de fermentation



Il est sans doute identique avec l'acide *iso-cœnanthylrique* que M. Grimshaw a obtenu par l'oxydation de l'éthylamyle (t. 19, p. 507). Densité = 0,926 à 45°.

Iso-cœnanthylate de méthyle $C^7H^{13}O^2.CH^3$. Il a été préparé en traitant l'acide par l'alcool méthylique et HCl. C'est un liquide limpide, à odeur de fruits, distillant à 166°-167°,5 (corrigé). Densité = 0,884 à 15°.

On n'a pas obtenu l'iso-cœnanthylamide en traitant cet éther par l'ammoniaque.

Iso-cœnanthylate d'éthyle $C^7H^{13}O^2.C^2H^5$. Il distille à 181°,5-182°,5. Densité = 0,872.

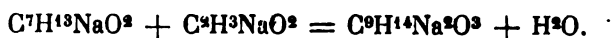
Iso-cœnanthylate de sodium $C^7H^{13}NaO^2 + H^2O$. C'est un sel grenu blanc.

Le sel de calcium $(C^7H^{13}O^2)_2Ca + 2H^2O$ cristallise en aiguilles transparentes.

Les portions distillant au-dessus de l'acide *iso-cœnanthylrique* renferment des acides supérieurs, mais qui n'ont pu être séparés. Quant à la partie acide ne distillant pas avec la vapeur d'eau, elle a été transformée en éther méthylique qu'on a soumis à une distillation fractionnée. On a ainsi isolé un éther distillant vers 250°, et ayant pour composition $C^{10}H^{18}O^2$. Cet éther a été saponifié par la chaux et le sel de calcium peu soluble et a été transformé en sel de sodium. Ce dernier a pour composition $C^9H^{14}Na^2O^3 + 8H^2O$.

L'acide libre $C^9H^{16}O^3$ est une substance à consistance épaisse, à réaction acide.

L'auteur admet que cet acide renferme le groupe *oxéthényle* $CH^2.CO.H$, et non le groupe acétyle $CH^3.CO$, à la place de l'atome d'hydrogène dans l'acide *iso-cœnanthylrique*, à cause de la bibasicité de ce dérivé, qui résulte d'une réaction entre l'acétate et l'iso-cœnanthylate de sodium :



Enfin les parties distillant de 250° à 300°, après cet acide oxéthényliso-cenanthylique, laissent déposer un acide cristallisé qui, débarrassé des acides liquides par des lavages à l'éther et au pétrole léger, se présente en aiguilles blanches fusibles à 139°, et ayant pour composition $C^{14}H^{18}O^4$, et qui représente l'acide iso-cenanthylique dans lequel deux atomes d'hydrogène sont remplacés par deux fois le groupe oxéthényle C^8H^8O .

ED. W.

Action de l'acide chlorhydrique sur la caféine et sur la xanthine; par M. Ern. SCHMIDT (1).

L'acide chlorhydrique ordinaire n'agit sur la *caféine* que vers 240°. Parmi les produits gazeux, l'auteur n'a observé que l'acide carbonique, paraissant accompagné d'un peu d'oxyde de carbone. Les autres produits sont le sel ammoniac, le chlorhydrate de sarcosine et de méthylamine et des traces d'acide formique. Avec l'acide fumant, à 260°, il se produit en outre de la sarcosine. On n'a pas pu observer la formation de caféidine comme produit intermédiaire.

L'auteur établit l'identité de la *caféine* naturelle avec la *caféine* artificielle, dérivée de la théobromine.

L'acide chlorhydrique agit sur la *xanthine* vers 200°, en donnant de l'ammoniaque, sans méthylamine, de l'acide carbonique, de l'acide formique et du glyocolle.

ED. W.

Recherches sur la théobromine; par MM. Ern. SCHMIDT et H. PRESSLER (2).

L'auteur extrait la théobromine du cacao, débarrassé des matières grasses, en le faisant bouillir avec la moitié de son poids de chaux éteinte et de l'alcool à 80 centièmes. Par le refroidissement, la majeure partie de la théobromine cristallise. L'eau-mère, concentrée à un petit volume, en fournit une nouvelle quantité, facile à purifier. Les dernières eaux-mères renferment de la *caféine*, qu'on peut séparer en la dissolvant dans la benzine froide.

La théobromine forme des cristaux anhydres, se sublimant vers 290°, sans fondre et sans décomposition notable. Elle donne des sels bien cristallisés mais peu stables, car ils sont décom-

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 247, p. 270 à 287 et p. 308.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 247, p. 287 à 308.

posés par l'eau et par l'alcool, ainsi que par une température de 100°. Pour les obtenir, on dissout la théobromine dans les acides concentrés et on abandonne la solution sur la chaux.

Bromhydrate $C^7H^8Az^4O^2.HBr + H^2O$. Tables incolores et transparentes.

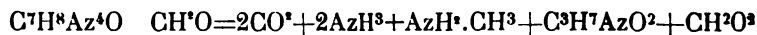
Chlorhydrate $C^7H^8Az^4O^2.HCl + H^2O$. Aiguilles incolores perdant leur eau et leur acide à 100°.

Le *chloroplatinate* $(C^7H^8Az^4O^2.HCl)^2PtCl^4$ cristallise en aiguilles orangées transparentes, contenant tantôt 4, tantôt 5 H^2O . Le chromate est en faisceaux d'aiguilles jaunes, anhydres.

Sulfate de théobromine. La solution de la base dans l'acide sulfurique étendu, étant concentrée et additionnée d'alcool, fournit de petits cristaux incolores contenant de 26 à 36 0/0 d'acide sulfurique.

L'*acétate* $C^7H^8Az^4O^2.C^2H^4O^2$ se dépose par le refroidissement sous la forme d'un précipité volumineux blanc, très instable.

Transformation de la théobromine. L'iodure de méthyle seul est sans action sur la théobromine; il ne se forme de la caféine que lorsqu'on fait intervenir en même temps la potasse. L'acide chlorhydrique n'agit qu'à 240°, en donnant de la méthylamine, de l'ammoniaque, de la sarcosine, CO^2 et CH^2O^2 .



La baryte fournit, comme réaction finale, les mêmes produits que HCl. Quant à la formation d'un homologue de la caféidine, la théobromidine, elle n'a pas pu être constatée avec certitude.

• Le brome agit sur la théobromine en donnant un dérivé bromé, déjà étudié par M. E. Fischer (t. 36, p. 629). L'acide azotique enfin transforme la théobromine, à l'ébullition, en acide méthylparabanique $C^4H^4Az^2O^3$; il se forme de la méthylamine et de l'acide carbonique; il ne se produit pas d'ammoniaque; l'acide méthylparabanique et l'acide diméthylparabanique ont été déjà obtenus en oxydant la théobromine par l'acide chromique (t. 36, p. 631).

ED. W.

Sur un nouveau produit formé par la combustion lente de l'éther; par M. L. LEGLER (1).

La vapeur d'éther mélangée d'air donne au contact d'un fil de platine rouge des produits d'oxydation qu'on a désignés autrefois

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 217, p. 381.

sous le nom d'acide lampique ou éthérique. C'est un mélange d'acides formique et acétique, d'aldéhyde, d'acétal et d'aldéhyde formique.

L'auteur opère cette combustion dans une capsule contenant de l'éther et recouverte d'un entonnoir, qui laisse un espace suffisant pour l'accès de l'air; il introduit dans l'éther une lame de platine portée au rouge et dépassant l'éther de quelques centimètres. La combustion est accompagnée de lueurs phosphorescentes. Les produits de la combustion qui traversent l'entonnoir sont reçus dans des ballons refroidis. C'est un liquide limpide, à odeur d'aldéhyde. Abandonné à l'évaporation, ce liquide laisse un corps cristallisé en prismes rhombiques, soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, fusible à 51° . Il est neutre, mais devient rapidement acide en dissolution. Il se volatilise déjà à basse température en répandant une odeur de musc. Sa composition est représentée par les rapports $C^{14}H^{33}O^{21}$. Sa solution, traitée par un alcali, dégage de l'hydrogène, en même temps qu'il se produit de l'acide et un peu d'aldéhyde formiques. L'addition d'ammoniaque produit un dégagement d'oxygène; si l'on ajoute ensuite un acide, la solution prend les caractères du peroxyde d'hydrogène. La solution traitée par PbO donne un mélange gazeux détonant.

ED. W.

Recherches sur l'acétylène; par M. A. SABANEJEFF (1).

Dans un mémoire antérieur (t. 35, p. 405), l'auteur a signalé les essais qu'il avait tentés pour obtenir le dibromure d'acétylène par l'action de quelques métaux sur le tétrabromure; ces essais n'avaient pas donné de résultats satisfaisants. En employant le zinc en présence d'alcool, cette débromuration partielle est facile; si la température s'élève pendant la réaction, il y a en même temps mise en liberté d'acétylène.

Le tétrabromure brut mélangé de zinc est placé dans un ballon spacieux refroidi par de l'eau, muni d'un entonnoir à robinet et relié à un réfrigérant ascendant. On y laisse couler peu à peu l'alcool en agitant (il faut $1/2$ partie d'alcool pour une partie de tétrabromure). La réaction terminée, on filtre, on ajoute de l'eau et quelques gouttes d'acide sulfurique, on lave le dibromure d'acétylène qui se sépare, on le distille avec de l'eau et on le sèche.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 245, p. 251 à 279.

Le dibromure d'acétylène $C^2H^2Br^2$ est un liquide incolore distillant à 108° - 110° ; densité à 0° =2,271 et à 19° =2,223; son odeur rappelle celle du chloroforme.

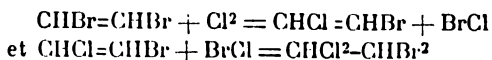
Le bromure d'éthylène dibromé $CBr^3.CH^3Br$ ressemble beaucoup au tétrabromure d'acétylène, et M. Reboul regarde ces deux composés comme identiques.

L'auteur a traité le bromure d'éthylène bromé par le zinc et l'alcool, et il a obtenu l'isomère du dibromure d'acétylène $CHBr=CHBr$, l'éthylène bromé $CH^2=CBr^2$ bouillant à 87° - 92° , ce qui démontre l'isomérisie des deux tétrabromures.

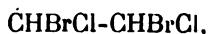
Dichlorodibromure et chlorobromure d'acétylène, $C^2H^2Br^2Cl^2$ et CH^2BrCl . — On obtient le premier en traitant le dibromure d'acétylène par le pentachlorure d'antimoine, en refroidissant. On enlève le trichlorure d'antimoine par HCl étendu, on lave et on sèche le produit, puis on le rectifie. Le dichlorobromure, qui forme la majeure partie du produit, distille à 195 - 200° ; sa densité à 19° est égale à 2,391. Il est isomérique avec le produit de l'action du brome sur le chlorure d'éthylidène, qui distille à 176° (Staedel et Denzel).

Traité par le zinc et l'alcool, le dichlorodibromure fournit le chlorobromure d'acétylène; c'est un liquide mobile, bouillant à 80° - 83° , d'une densité égale à 1,7467 à 20° . Il ne se polymérise pas à la longue, ce qui a lieu pour son isomère d'éthylène chlorobromé, qui distille à une température inférieure.

Le dichlorodibromure d'acétylène renferme $CHBrCl-CHBrCl$ ou $CHBr^2-CHCl^2$. Comme l'auteur l'a reconnu dans une étude sur l'action du zinc et de l'alcool sur les chlorobrométhanes, ce métal enlève exclusivement du brome lorsque ce dernier est uni à des carbones différents; il enlève un atome de chlore et un atome de brome, lorsqu'il y a deux atomes de brome unis à un même carbone. C'est ce qui a lieu dans le cas actuel, et la formule du dichlorobromure est donc $CHBr^2.CHCl^2$; dans le cas de la première formule, on obtiendrait le dichlorure d'acétylène. Pour expliquer la formation du produit $CHBr^2.CHCl^2$, à l'aide du dibromure d'acétylène, l'auteur admet les réactions successives :



Le brome, en agissant sur le dichlorure d'acétylène, donne un dichlorodibromure différent, qui est évidemment



car il régénère le dichlorure par l'action du zinc et de l'alcool.

L'auteur a cherché à obtenir le dichlorure d'acétylène en dirigeant un courant d'acétylène dans du perchlorure d'antimoine, suivant les indications de MM. Berthelot et Jungfleisch (t. 13, p. 16); mais il n'a jamais obtenu que le tétrachlorure. Il ne l'a pas obtenu non plus en traitant le tétrachlorure par le zinc et l'alcool; dans cette réaction, il ne se forme que de l'acétylène. Il a obtenu ce dichlorure comme produit secondaire dans la préparation du chloro-iodure.

Le dichlorodibromure symétrique se forme aussi lorsqu'on dirige un courant d'acétylène dans du chlorure de brome.

Chloro-iodure d'acétylène. On l'obtient en faisant passer un courant d'acétylène à travers une solution de chlorure d'iode (iode arrosé de six fois son poids d'eau et additionné de chlore jusqu'à dissolution complète). L'absorption se fait lentement et l'on obtient finalement une huile dense qui lavée à la soude, séchée et rectifiée, se partage en trois portions : l'une passant au-dessous de 100° , l'autre à 114° - 116° , la dernière ne distillant pas sans décomposition. La première, qui constitue $1/20$ environ du produit brut, est le *dichlorure d'acétylène*, qui distille à 52° - 57° ; la seconde portion, qui est la principale, est le *chloro-iodure* C^2H^2ClI . La dernière paraît être un mélange de tétrachlorure, de trichloro-iodure et peut-être de dichloro-diiodure; la distillation décompose ce mélange en mettant de l'iode en liberté.

Le chloro-iodure d'acétylène est un liquide mobile assez stable, d'une densité égale à 2,1175 à 19° ,5.

Le zinc et l'alcool le décomposent énergiquement en dégageant l'acétylène. Mélangé avec une solution alcoolique de nitrate d'argent, il donne une combinaison cristallisée en aiguilles.

Le *bromo-iodure d'acétylène*, préparé par l'acétylène et le bromure d'iode est un liquide distillant à 140° - 145° , mais non sans décomposition.

RÉACTION DU DIBROMURE D'ACÉTYLÈNE.—L'eau agit à peine à 200° sur le dibromure d'acétylène, en donnant HBr et de l'acétylène bromé; au-dessus de 220° , les tubes font explosion. Le chloro-iodure, par contre, est complètement décomposé par l'eau à 140° , en donnant principalement H^2 et une huile insoluble dans l'eau, distillant à 89° - 92° , ayant la composition de l'oxyde d'éthylène chloré C^2H^2ClO .

Le carbonate de potasse en solution étendue et bouillante dé-

compose le dibromure d'acétylène en HBr et acétylène bromé spontanément inflammable. L'acétate de potasse agit plus difficilement que le carbonate. La réaction a lieu à 150° - 170° entre une molécule de dibromure et deux molécules d'acétate. La moitié du brome est éliminée sous forme de BrK , et il se forme en même temps de la *bromacétine* $\text{C}^2\text{H}^3\text{Br}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})$, composé cristallisant vers 0° et se décomposant avec explosion sous l'influence de la chaleur; sa purification est longue et difficile. Le brome agit très énergiquement sur cette bromacétine; si le brome est dissous dans plusieurs fois son volume d'éther, on obtient un composé solide vers 0° , non distillable, sans décomposition et renfermant $\text{C}^4\text{H}^4\text{Br}^2\text{O}^2$.

Le dibromure d'acétylène mélangé avec deux molécules d'acétate d'argent et de l'acide acétique et chauffé à 100° pendant quelques jours, donne une combinaison $\text{C}^2\text{H}^3\text{Br}^2 \cdot 2\text{C}^2\text{H}^3\text{AgO}^2$. On obtient de même une combinaison avec l'azotate d'argent. Le chloro-iodure et le diiodure d'acétylène donnent des combinaisons semblables. Ainsi, on obtient très aisément la combinaison $\text{C}^2\text{H}^3\text{I}^2 \cdot 4\text{AzO}^3\text{Ag}$, en longues aiguilles. Ces combinaisons sont décomposées par l'eau bouillante.

Le cyanure de potassium agit sur le dibromure, en présence d'alcool, en produisant principalement de l'acétylène bromé. Il se forme en outre, en petite quantité, un cyanure que la potasse convertit en un acide $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^5$, fusible à 163 - 168° .

Le phénate de potassium en solution alcoolique agit à une douce chaleur sur le dibromure d'acétylène. Il se forme de l'acétylène bromé et un liquide épais à odeur aromatique qui reste après la distillation de l'alcool. C'est la *bromophényline d'acétylène* $\text{CHBr}=\text{CH}(\text{OC}^6\text{H}^5)$. Ce corps ne distille pas sans décomposition; il commence à bouillir à 220° , mais se décompose alors avec une vive effervescence.

ED. W.

**Sur le tribrométhylène; par MM. A. SABANEJEFF
et P. DWORKOWITSCH (1).**

Ce corps, d'abord étudié par Lennox (2), se forme facilement à l'aide du tétrabromure d'acétylène (t. 35, p. 406). Pour le préparer, on ajoute à une molécule de tétrabromure dissous dans deux fois son poids d'alcool, un peu plus de deux molé-

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 246, p. 279 à 285.

(2) *Répert. Chim. pure*, t. 4, p. 223.

cules d'acétate de potassium et une quantité équivalente de CO^3K^2 ; on chauffe pendant 24 heures au bain-marie, puis on rectifie le produit. Le tribrométhylène distille à $163^\circ\text{--}164^\circ$; densité à $20^\circ = 2,708$. Il s'unit énergiquement au brome en donnant l'*éthane pentabromé* C^2HBr^5 , cristallisable en grands prismes fusibles à $48^\circ\text{--}49^\circ$, à odeur camphrée. La potasse alcoolique décompose le tribrométhylène en produisant de l'acétylène et de l'acétylène bromé. L'action du zinc et de l'alcool donne naissance aux mêmes produits.

Le phénate de potassium transforme le tribrométhylène en *dibromoxyphényléthylène* CBr^2
 $\parallel$
 $\text{CH}(\text{OC}^6\text{H}^5)$.

Pour obtenir ce produit, on fait bouillir pendant cinq heures au bain-marie un mélange de 70 grammes de potasse, dissoute dans 200^{cc} d'alcool, avec 100 grammes de phénol et 100 grammes de tribrométhylène. La solution, séparée de BrK , est additionnée d'eau, et le liquide oléagineux qui se sépare est redissous dans l'alcool et distillé; le tribrométhylène non attaqué distille avec l'alcool et le dibromophénylène reste comme résidu; il ne reste qu'à les faire cristalliser dans l'alcool. Pur, ce corps cristallise en mamelons incolores, fusibles à $37^\circ\text{--}38^\circ$; il se colore en jaune au delà de 100° et distille à $240^\circ\text{--}250^\circ$. Il est insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone. Le zinc et l'alcool sont sans action; mais le produit, après avoir été distillé, est incristallisable et est très énergiquement attaqué par le zinc et l'alcool.

Le brome s'unit au dibromoxyphényléthylène en fournissant le *tétrabromoxyphényléthane* $\text{C}^2\text{HBr}^4(\text{OC}^6\text{H}^5)$, qui cristallise dans l'éther en grands cristaux incolores, fusibles à $58^\circ\text{--}59^\circ$, et que la potasse alcoolique convertit en *bromoxyphénylacétylène* $\text{C}^2\text{Br}(\text{OC}^6\text{H}^5)$. Ce dernier corps fixe à son tour 2Br^2 , en donnant le *pentabromoxyphényléthane* $\text{CBr}^5(\text{OC}^6\text{H}^5)$, cristallisable dans l'alcool en aiguilles soyeuses, fusibles à $103^\circ\text{--}106^\circ$.

Si le phénate de potassium alcoolique agit sur le tribrométhylène à $160^\circ\text{--}170^\circ$ en tubes scellés, on obtient une bouillie cristalline, qui est le sel de potassium de l'*acide oxyphénylacétique* (phénoxacétique) $\text{CH}^2(\text{OC}^6\text{H}^5).\text{CO}^2\text{H}$.

Cet acide, qui fond à 97° , est identique avec celui décrit par M. Fritzsche (t. 34, p. 267).

ED. W.

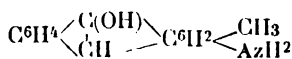
Sur l'amidométhylantranol; par MM. H. REIMER et W. LINK (1).

Les auteurs ont soumis l'amidométhylantraquinone à l'action de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, dans le but d'obtenir l'homologue de l'anthracylamine (t. 37, p. 472); mais le produit obtenu renferme encore 1 atome d'oxygène. On chauffe à 100° l'amidométhylantraquinone avec la moitié de son poids de phosphore rouge et de l'acide iodhydrique de 1,96 de densité (avec l'acide de 1,7 de densité la réaction n'est pas la même). Le mélange d'abord épais se liquéfie peu à peu; il se produit une solution jaune vert et un précipité vert foncé devenant plus tard brun. Après une à deux heures, on ajoute de l'eau, qui ne dissout que fort peu de produit (précipitable par AzH_3). Le résidu est presque entièrement soluble dans HCl très étendu et bouillant; par le refroidissement ou par l'addition d'acide concentré, il se dépose un chlorhydrate en longues aiguilles brillantes. Ces cristaux sont décomposés par l'eau, qui met la base en liberté. Celle-ci cristallise dans l'alcool aqueux en cristaux presque incolores ou jaunes, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, etc., avec une couleur jaune et une faible fluorescence. Les cristaux fondent à 183° et se subliment en aiguilles rouges. La solution alcoolique est colorée en vert par Fe^2Cl^6 . La solution sulfurique, jaune à froid, devient pourpre à chaud.

L'acide azotique donne une solution violette qui devient peu à peu orangée.

Les alcalis dissolvent cette base en une couleur jaune rouge; la solution exposée à l'air abandonne peu à peu de petites aiguilles rouges d'amidométhylantraquinone $\text{C}^{15}\text{H}^{14}\text{AzO}^2$. La base libre a pour composition $\text{C}^{15}\text{H}^{13}\text{AzO}$; le chlorhydrate a pour composition $\text{C}^{15}\text{H}^{13}\text{AzO}.\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$; il perd son eau de cristallisation à 80° en devenant mat.

La solubilité de cette base dans la potasse y démontre la présence d'un groupe hydroxyle de sorte que la seule formule qui lui convienne est celle de l'amidométhylantranol



Acétylamidométhylantranol. — Son analyse immédiate s'accorde mieux avec la formule d'un dérivé diacétylé qu'avec celle

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 10, p. 703.

d'un dérivé monoacétylé. Il cristallise dans l'alcool faible en aiguilles blanches, fusibles à 170°. Sa solution alcoolique possède une fluorescence bleue. Il s'altère à l'air.

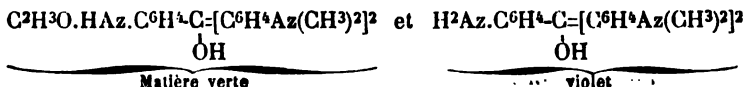
À côté de l'amidométhylantranol, il se produit dans la réduction de l'amidométhylantraquinone un corps fusible au-dessous de 100° et qui paraît être le bihydrure de méthylantracène.

ED. W.

Recherches sur les dérivés violets du triphénylméthane;
par MM. O. FISCHER et L. GERMAN (1).

Les auteurs ont soumis à une nouvelle étude le produit de réduction du violet méthylé, envisagé comme une pararosaniline pentaméthylée. Ce produit de réduction fond à 173° et non à 160° comme l'ont indiqué E. et O. Fischer (t. 37, p. 588). Il a été impossible d'y introduire un groupe acétyle ou benzoyle. La substitution d'un groupe méthylique, de manière à produire l'hexaméthylparaleucaniline n'a non plus pu être effectuée. Ces résultats sont contraires à l'opinion qui fait du produit en question un dérivé pentaméthylé.

Acétyltétraméthyleleucaniline. — La tétraméthylparaleucaniline décrite par M. O. Fischer (t. 37, p. 566) fournit facilement un dérivé monoacétylé, qui cristallise en aiguilles fusibles à 108°, et dont la solution sulfurique, traitée par MnO_2 , fournit une belle matière colorante verte, l'acétyltétraméthylpararosaniline. Cette matière colorante verte en perdant le groupe acétyle, par l'action de HCl est transformé en un violet, identique avec celui que donne l'oxydation directe de la tétraméthylparaleucaniline. Ces matières ont pour formules :



La couleur verte que prend le violet méthylé sous l'influence des acides, résulte de même de la fixation de l'acide sur un groupe amidé. La tétraméthylparaleucaniline ne donne pas trace d'hexaméthyleleucaniline, mais seulement la leucobase du violet méthylé.

Contrairement aux conclusions antérieures de MM. E. et O. Fischer, les auteurs admettent que ce violet renferme non cinq,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 46, p. 706.

mais six groupes méthyliques et que la transformation en vert méthylé résulte de la formation d'un ammonium quaternaire.

Quant au développement de cette discussion peu concluante et quelque peu confuse, nous renverrons le lecteur à la note originale.

ED. W.

Sur les dérivés nitré et amidé de l'oxyméthylantraquinone;

par MM. H. ROEMER et W. LINK (1).

L'antraquinone destinée à la fabrication de l'alizarine renferme souvent des proportions considérables de méthylantraquinone; la nuance de l'alizarine produite en est plus ou moins altérée. MM. Brœnner ont breveté un procédé destiné à éliminer cette méthylantraquinone; il est fondé sur la solubilité de ce produit de la benzine, tandis que l'antraquinone y est peu soluble.

La méthylantraquinone provenant de ce traitement industriel, n'est pas pure. Traitée par une petite quantité de benzine froide, elle lui cède une matière résineuse brune. Soumise ensuite à une nouvelle cristallisation dans la benzine bouillante puis dans l'alcool, quand elle est pure, elle doit se dissoudre sans résidu dans l'alcool froid. Elle se présente en aiguilles brillantes jaunes, fusibles à 177°, fort solubles dans l'acide acétique et dans la benzine. Elle cristallise très bien dans la nitrobenzine, qui l'abandonne en aiguilles brillantes. Elle se sublime en aiguilles blanches. L'acide sulfurique la dissout avec une couleur rouge de sang qui devient violette à chaud. Elle est identique avec celle de MM. Wickendorff et Zincke (t. 30, p. 402) différente de celle de M. O. Fischer (t. 35, p. 36).

Nitrométhylantraquinone $C^{14}H^6O^2(CH^3)(AzO^2)$. — On ajoute 1 partie de salpêtre à 2 parties de méthylantraquinone dissoute dans l'acide sulfurique concentré (six à sept parties). Le dérivé nitré commence presque aussitôt à se précipiter. Après vingt-quatre heures, on étend d'eau, on lave le précipité, on l'épuise par l'alcool bouillant et on le fait cristalliser dans l'acide acétique. Ce dérivé mononitré fond à 269°-270° et se sublime en aiguilles presque blanches. Il est peu soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique; ce dernier l'abandonne en aiguilles brillantes, jaune-clair. Elle est assez soluble dans le xylène et dans la nitrobenzine, ainsi que dans l'aniline, qui ne la modifie pas par l'ébullition. La potasse est sans action. L'acide sulfurique

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 695.

concentré dissout le produit avec une couleur jaune qui passe à l'orange, puis au brun, quand on chauffe; l'eau précipite alors de la solution un produit pourpre soluble dans les alcalis avec une belle couleur bleu violet.

Amidométhylanthraquinone $C^{14}H^6O^2(CH^3)(AzH^2)$. — On traite le produit nitré par une solution potassique étendue d'oxyde stanneux, ajoutée peu à peu. On achève la réaction en portant à l'ébullition. Le produit doit être entièrement soluble dans HCl. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles rouges, fusibles à 202° ; il cristallise de même par refroidissement de sa solution chlorhydrique étendue d'eau et portée à l'ébullition. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, etc. Il se sublime en longues aiguilles rouges. La potasse bouillante est sans action. Son chlorhydrate cristallise dans HCl concentré en lamelles blanches, décomposables par l'eau.

L'acétylamidométhylanthraquinone $C^{14}H^6(CH^3)O^2$. $AzHC^2H^3O$ cristallise dans l'alcool en petites aiguilles d'un rouge clair, fusibles à 176° - 177° , insolubles dans HCl froid, saponifiables à chaud.

Oxyméthylanthraquinone $C^{14}H^6(CH^3)O^2OH$. — On dissout le dérivé amidé dans SO^4H^2 concentré et on étend d'eau jusqu'à ce que le sulfate commence à se décomposer, ce qui se manifeste par la couleur rouge que prend la solution. Après refroidissement de la solution, on y ajoute une solution de nitrite alcalin jusqu'à ce que les flocons qui se précipitent soient d'un jaune clair; on étend alors d'eau et on fait bouillir.

L'oxyquinone se sépare en flocons cristallisés d'un jaune brun. On redissout ceux-ci dans la potasse étendue et bouillante, où ils sont peu solubles, avec une couleur pourpre. On précipite de nouveau par HCl et on fait cristalliser le produit dans l'alcool, qui l'abandonne en aiguilles orangées brillantes.

L'oxyméthylanthraquinone fond à 177° - 178° et se sublime en lamelles allongées jaunes fusibles seulement un peu au delà de 180° . Elle est à peu près insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther et dans la benzine. Elle est peu soluble dans la potasse froide, plus soluble à chaud. Sa fusion avec la potasse ne fournit qu'une petite quantité d'une matière colorante ressemblant à l'alizarine. La baryte et l'eau de chaux ne donnent des laques qu'à l'ébullition; ces laques sont rouges

et tout à fait insolubles. L'oxyméthylantraquinoné est insoluble dans l'ammoniaque et dans l'alun.

Ses caractères la rapprochent plus de l'érythroxyanthraquinoné que de l'oxyanthraquinone, d'où l'on peut conclure, peut-être, que le groupe OH occupe une position *ortho*. Elle est différente du produit décrit par M. Fraude (t. 32, p. 544) et se rapproche plutôt de celui de MM. Baeyer et Drewsen (t. 38, p. 448).

Acétyloxyméthylantraquinone $C^{14}H^6(CH_3O)^2.O C^2H^3O$. — Elle cristallise dans l'alcool en lamelles orangées brillantes, fusibles à 177° (tous les corps décrits ici ont à peu près le même point de fusion).

ED. W.

Recherches sur les dérivés styroliques; par M. ZINCKE (1).

Ce mémoire est la réunion de diverses notes publiées depuis quelques années par l'auteur et plusieurs collaborateurs. Ces notes ont été consignées dans le *Bulletin*, notamment t. 29, p. 318, 321; t. 30, p. 198, t. 32, p. 562 et suiv., t. 34, p. 568.

ED. W.

Sur le disulfocyanate de styrolène; par M. A. NAGEL (2).

On obtient facilement le sulfocyanate de styrolène (cinnamène) $C^6H^5.C^2H^3(CAzS)^2$ en faisant bouillir le dibromure



avec du sulfocyanate de potassium en solution alcoolique. On distille ensuite une partie de l'alcool, on précipite le reste de la solution par l'eau, et on fait cristalliser le produit dans l'alcool faible, d'où il se dépose en aiguilles jaunâtres, fusibles à 101°-102°, solubles dans l'éther et dans la benzine bouillante, peu solubles dans la ligroïne, très peu dans l'eau bouillante. Il distille avec la vapeur d'eau à laquelle il communique son odeur et sa propriété d'irriter vivement la peau.

Le disulfocyanate de styrolène se combine à 1 molécule de benzine, formant de longues aiguilles soyeuses qui fondent à 62° et perdant peu à peu leur benzine à l'air.

L'acide azotique fumant transforme ce sulfocyanate en un dérivé *paranitré* $C^6H^4(AzO^2)C^2H^3(CAzS)^2$ qui fond à 111°-112° et qui cristallise dans l'alcool bouillant en petites aiguilles. Il fournit l'acide

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 246, p. 286 à 323.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 246, p. 323 à 328.

paranitrobenzoïque par oxydation. On n'a pas pu obtenir le dérivé amidé correspondant.

Le sulfocyanate de styrolène est détruit par les agents oxydants, avec formation d'acide benzoïque. L'ammoniaque alcoolique, ainsi que le sulfure de potassium en solution alcoolique agissent sur le sulfocyanate de styrolène en donnant du sulfocyanate d'ammonium, ou de potassium, et un sulfure $(C^6H^5)_2S$ ou $(C^6H_7)_2S$ qui cristallise dans l'alcool en lamelles déliées, fusibles à 150° - 151° .

L'auteur n'a pas pu obtenir une thio-urée correspondant à ce disulfocyanate.

ED. W.

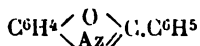
Sur l'atropine; par M. G. HERLING (1),
et sur la constitution de l'atropine; par M. A. LADENBURG.

Nous nous bornerons à signaler ces mémoires qui réunissent un certain nombre de notes dont il a déjà été rendu compte.

ED. W.

Transposition moléculaire déterminée par un anhydride;
par M. Willy BOETTCHER (2).

MM. Huebner et Stunkel, ainsi que M. Ladenburg, ont préparé l'anhydrobenzamidophénol



par la réduction du benzoate de l'initrophénol ou par l'action du chlorure de benzoyle sur l'amidophénol. En réduisant le benzoate d'initrophényle en solution alcoolique par l'étain et HCl; l'auteur a obtenu soit l'anhydrobenzamidophénol; soit un autre corps moins fusible. Le premier se forme lorsqu'on décompose le chlorostannite en solution alcoolique froide par H^2S . Il cristallise en aiguilles fusibles à 103° , insolubles dans les alcalis. Mais si la précipitation de l'étain a lieu à chaud, le corps que l'on obtient fond à 167° , et représente le benzamidophénol. En général, on obtient un mélange de ces deux corps, mélange qu'on peut doubler par l'éther de pétrole, dans lequel le benzamidophénol est insoluble. Le même mélange est entièrement converti en anhydrobase par la distillation, ou bien en benzamidophénol lorsqu'on fait

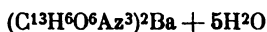
(1) *Liebigs Annalen der Chemie*, t. 216, p. 329 à 355 et t. 217, p. 74 à 149.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 629.

digérer l'anhydrobase en solution alcoolique au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique.

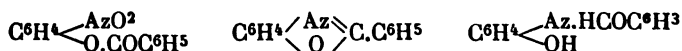
L'obenzamidophénol est soluble dans les alcalis; sa formule n'est donc pas $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{CO.C}^6H^5 \\ \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$ mais bien $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{AzH.CO.C}^6H^5 \end{smallmatrix}$.

En traitant sa solution acétique par l'acide nitreux, l'auteur a obtenu, non un dérivé nitrosé mais l'acide benzopicramique $C^6H^2(AzO^2)^2 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{AzH.CO.C}^6H^5 \end{smallmatrix}$, que M. Huebner a déjà obtenu en traitant le même corps par l'acide azotique. Cet acide benzopicramique cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, qui fondent sans décomposition à 222°-223°. Son sel de baryum



cristallise en petites aiguilles écarlates.

La formation du benzamidophénol par le benzoate d'onitrophényle est le résultat d'une transformation moléculaire; celle-ci s'explique très bien par la production de l'anhydrobenzamidophénol comme produit intermédiaire :



L'auteur se propose d'obtenir de semblables anhydrobases par déshydratation des éthers d'un onitrosophénol. C'est ainsi qu'il espère obtenir le composé $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{Az} \end{smallmatrix} \text{C.C}^6H^5$ en partant du *nitrosonaphtolate de benzyle* $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} \text{O.CH}^2.C^6H^5 \\ \text{AzO} \end{smallmatrix}$ Il a préparé ce dernier en traitant l' α -nitroso- β -naphtol par le chlorure de benzyle. Cet éther cristallise dans un mélange d'alcool et de pétrole en cristaux jaunes, fusibles à 98°. ED. W.

Sur la triacétonalcamine; par M. Em. FISCHER (1).

Si la triacétonalcamine a la constitution que lui assigne M. Heintz $H^2C - CO - CH^2$
 $(CH^3)^2 \overset{|}{C} - AzH - \overset{|}{C} (CH^3)^2$, la base qui en dérive par hydrogénation (triacétonalcamine) doit être une tétraméthylpipéridine hydroxylée, voisine de la tropine et donnant une base pipéridique par déshydratation.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 649.

Le chlorhydrate de triacétonalcamine se dissout dans un mélange de POCl_3 et PCl_5 ; la réaction est complexe; il se forme un peu d'ammoniaque et une huile indifférente, et une petite quantité d'une base chlorée à odeur de conicine, volatile avec l'eau et donnant un chloroplatinate cristallisable.

Chauffée à 160° avec deux fois son poids de SO_4H_2 , la triacétonalcamine fournit une masse cristalline d'où les alcalis séparent un mélange de bases huileuses ayant l'odeur de la pipéridine. Ces bases se volatilisent avec la vapeur d'eau. Le produit distillé fournit par le refroidissement un hydrate cristallisé en fines aiguilles. Le chlorhydrate correspondant à une composition voisine de $\text{C}^9\text{H}^{17}\text{Az}.\text{HCl}$; il fond à 293° et cristallise dans l'alcool étheré en aiguilles blanches.

ED. W.

Sur les combinaisons quinazoliques;

par MM. Em. FISCHER et H. KUZEL (1).

Dans le but d'obtenir le composé $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{CH}-\text{CO} \\ \text{AzH}-\text{Az} \end{smallmatrix} / \text{H}$, isomère de l'amidocarbostyrile (t. 36, p. 585), les auteurs ont traité l'acide nitroso-éthylamidocinnamique par la poudre de zinc et l'acide acétique; mais, dans cette réaction, il ne se forme pas l'hydrazine cherchée, mais un acide $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{Az}^2.\text{CO}_2\text{H}$ que la chaleur dédouble en CO_2 et une base $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{Az}^2$, rappelant la quinoléine et que les auteurs nomment *éthylquinazol*.

Acide nitroso-éthylamidocinnamique. — L'acide éthylamidocinnamique, dont la préparation a été indiquée (*loc. cit.*), est mélangé d'acide diéthylé et des éthers correspondants. Après saponification par la soude, dissolution dans HCl et précipitation par l'acétate de sodium, le précipité est épuisé par le sulfure de carbone, qui laisse l'acide amidocinnamique non transformé. La solution sulfocarbonique abandonne d'abord le dérivé mono-éthylé en croûtes cristallines jaunes, puis un mélange de celui-ci et d'acide diéthylé. En traitant ce mélange, dissous dans l'acide sulfurique étendu, on transforme l'acide monoéthylé en nitrosamine, tandis que l'acide diéthylamidocinnamique reste inaltéré. Cet acide cristallise dans l'alcool en lames jaunes, fusibles à 124° .

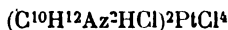
L'acide nitroséthylamidocinnamique est ramené à l'état d'acide éthylamidocinnamique par la plupart des agents réducteurs; mais la poudre de zinc et l'acide acétique le transforment en *acide éthyl-*

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 652.

quinazolcarbonique. Pour cela, on le dissout dans l'alcool, on y ajoute un excès de poudre de zinc, puis peu à peu de l'acide acétique; la température ne doit pas dépasser 40° à 60°; on évapore la solution alcoolique, on reprend le résidu par l'acide sulfurique étendu, on épuise la solution par l'éther et on redissout l'extrait étheré dans l'acide étendu; l'acide carboné cristallise peu à peu. On le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Il se présente en cristaux feuilletés, fusibles à 131°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, les alcalis. Il forme aussi des sels avec les acides, mais ces sels sont dédoublés par l'eau. Il fond à 162°-165°, mais se dédouble en même temps d'après l'équation $C^{10}H^{11}Az^2.CO^2H = C^{10}H^{12}Az^2 + CO^2$.

Le dédoublement est complet à 230°.

Éthylquinazol $C^{10}H^{12}Az^2$. — Il distille à 234°-235° et cristallise dans un mélange réfrigérant en grandes lames fusibles à 30°. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau, et distille facilement avec la vapeur d'eau. Sa saveur est brûlante; son odeur rappelle celle de la quinoléine. Le *sulfate* $C^{10}H^{12}Az^2.SO^4H^2$ cristallise, dans l'alcool étheré, en longues aiguilles; l'eau le décompose. Le *chloroplatinate*



cristallise dans HCl étendu en prismes orangés. Le *picrate*, très peu soluble, cristallise bien. L'éthylquinazol se combine à AzO^3Ag et $HgCl^2$, formant de fines aiguilles peu solubles dans l'eau froide. Il ne possède pas les propriétés réductrices des hydrazines.

Quant à la constitution de l'éthylquinazol, elle ne pourra être établie que par la connaissance des produits d'oxydation; mais il est plus que probable qu'elle peut se représenter par une double chaîne fermée avec deux atomes de carbone communs et les deux atomes d'azote reliés entre eux.

ED. W.

Sur quatre éthers métamériques éthylbenzanishydroxamiques;
par M. R. PIEPER (1).

Sur les trois isomères que prévoit la théorie actuelle de ces composés, M. Eiseler en a fait connaître deux (t. 24, p. 194). Les recherches de l'auteur font voir qu'il en existe deux autres;

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 217, p. 1 à 24.

en outre, le benzanishydroxamate d'éthyle de M. Eiseler se présente sous deux modifications distinctes.

Benzanishydroxamate d'éthyle α $\text{Az}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})(\text{C}^8\text{H}^7\text{O}^2)(\text{C}^2\text{H}^5)\text{O}$. — Préparé par l'iodure d'éthyle et le benzanishydroxamate d'argent; fond à 74° (Eiseler indique 69°). Ses cristaux sont clinorhombiques. Faces $h^1, m, b^1/2, d^1/2, e^1$. Rapport des axes = 1,51813:1:0,66584. La potasse le dédouble en acide anisique et éthylbenzhydroxamique α fusible à 54°. — La modification β , obtenue par l'action du chlorure d'anisyle sur l'acide éthylbenzhydroxamique $\text{Az}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})\text{H}=(\text{C}^2\text{H}^5)\text{O}$, dissous dans la potasse, fond à 89°. Cristaux clinorhombiques de 74°, 21'; faces $d^1/2, m, h^1, g^1$. Son dédoublement fournit l'acide β -éthylbenzhydroxamique fusible à 67°-68°.

Chauffé au delà de son point de fusion, l'éther benzanishydroxamique se dédouble subitement en benzonitrile, acide anisique et aldéhyde :



Les deux modifications ci-dessus répondent aux deux dibenzhydroxamates d'éthyle de Gürke (t. 36, p. 324).

Anisobenzhydroxamate d'éthyle $\text{Az}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O}^2)(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})(\text{C}^2\text{H}^5)\text{O}$.

— Déjà décrit par Eiseler. Cristaux dissymétriques.

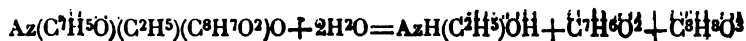
Benzoyléthylbenzhydroxylamine $\text{Az}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})(\text{C}^2\text{H}^5)(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})\text{O}$.

— Pour l'obtenir, il suffit de traiter le benzhydroxamate d'éthyle en solution alcaline par le chlorure de benzoyle. On fait cristalliser ce produit, lavé à la soude, dans un mélange d'éther et de pétrole. Il forme des cristaux rhombiques limpides, fusibles à 48°-49°, insolubles dans l'eau et dans le pétrole.

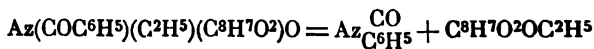
Benzoyléthylanisylhydroxylamine $\text{Az}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})(\text{C}^2\text{H}^5)(\text{C}^8\text{H}^7\text{O}^2)\text{O}$.

— On traite le benzéthylhydroxamate d'argent, délayé dans le pétrole léger pour calmer la réaction, par le chlorure d'anisyle. Le produit cristallise dans l'éther en cristaux dissymétriques, fusibles à 64°. Rapport des axes = 0,7727:1:0,8549. Faces $h^1, g^1, p, c^1/2, b^1/2, m$. Ses cristaux sont insolubles dans l'eau et dans le pétrole.

La potasse ne dédouble que difficilement ce composé en acide anisique et éther benzhydroxamique. L'acide chlorhydrique à 100°, en tubes scellés, agit d'après l'équation :



La distillation sèche, enfin, fournit du cyanate de phényle et de l'éther anisique



tandis qu'avec le benzanishydroxamate d'éthyle, on obtient du cyanure de phényle, de l'acide anisique et de l'aldéhyde.

Aniséthylbenzhydroxylamine $\text{Az}(\text{C}^8\text{H}_7\text{O}^2)(\text{C}^2\text{H}_5)(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})\text{O}$. — On l'a préparée en traitant l'aniséthylhydroxamate de potassium par le chlorure de benzyle. L'acide *aniséthylhydroxamique* lui-même $\text{Az}(\text{C}^8\text{H}_7\text{O}^2)(\text{C}^2\text{H}_5)\text{OH}$ a été obtenu par l'addition de chlorure d'anisyle à une solution de chlorhydrate d'éthylhydroxylamine sursaturée par la soude. Il cristallise en tables fusibles à 84°. Cet éther acide a été dissous dans une quantité équivalente de potasse, puis additionné de chlorure de benzoyle. Le produit tertiaire ainsi obtenu forme des cristaux clinorhombiques limpides, fusibles à 93°-94°, moins solubles dans l'alcool et dans l'éther que les isomères précédents. La potasse le dédouble en acide benzoïque et acide aniséthylhydroxamique. La distillation sèche produit une décomposition complexe.

ED. W.

Action du brome en solution alcaline sur les amines;

par M. A. W. HOFMANN (1).

Lorsqu'on ajoute une solution alcaline de brome à une monamine primaire de la série grasse (2 molécules Br^2 pour 1 molécule d'amino), on obtient une amine dans laquelle le brome s'est substitué à l'hydrogène, c'est ainsi qu'on obtient la dibromométhylamine CH^3AzBr^2 , la dibromoéthylamine $\text{C}^2\text{H}^5\text{AzBr}^2$ (2).

Les amines secondaires, renfermant des radicaux alcooliques monatomiques, sont converties, par l'action du brome en solution alcaline, en amine primaire, l'un des radicaux étant éliminé sous forme de bromure d'oléfine. Mais si l'amine secondaire renferme un radical diatomique, on obtient une amine secondaire bromée. C'est ainsi qu'on obtient les dérivés de la pipéridine et de la conicine $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{AzBr}$ et $\text{C}^8\text{H}^{16}\text{AzBr}$.

Cette dernière combinaison se prête à des transformations remarquables. Elle peut notamment, par élimination de HBr , fournir

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 558.

(2) M. Tcherniak a déjà obtenu, par une réaction analogue, celle du chlorure de chaux sur l'éthylamine, la dichloréthylamine, dont il a fait connaître les propriétés et les réactions.

ED. W.

une base moins hydrogénée que la conicine $C^8H^{15}Az$. Cette base, qui se forme par l'action d'un acide sur le dérivé bromé, distille à 158° , et constitue une *base tertiaire*; elle donne un picrate peu soluble, ce que ne fait pas la conicine, qui distille 10° plus haut.

La potasse agit sur la bromoconicine comme les acides, mais la base qui résulte de cette réaction est une *base secondaire* $C^8H^{14}AzH$; cette nouvelle base possède l'odeur de la conicine, mais ne distille qu'à 173° et donne un chloroplatinate bien cristallisé. Elle régénère la conicine par hydrogénation et, si celle-ci est menée plus loin, elle fournit de l'octylamine.

La bromuration alcaline de la pipéridine est plus complexe que celle de la conicine. Il se forme des produits intermédiaires bromés et oxydés, notamment le composé $C^5H^7Br^2AzO$. ED. W.

Nouveau mode de formation du scatol;
par MM. O. FISCHER et L. GERMAN (1).

On introduit 70 à 80 grammes de chlorure de zinc dans 100 grammes d'aniline et on chauffe ensuite le chlorozincate formé avec 100 grammes de glycérine, d'abord à 160° - 170° , ensuite à 240° . Il passe de l'eau, de l'aniline et une petite quantité de scatol. Au bout de deux heures, on traite la masse par de l'acide sulfurique étendu, on y ajoute le liquide distillé, et l'on soumet le tout à la distillation dans un courant de vapeur d'eau qui entraîne du scatol mélangé d'autres substances. On acidule ce liquide par l'acide chlorhydrique et l'on précipite par l'acide picrique. Le picrate cristallisé plusieurs fois dans la benzine et décomposé par l'ammoniaque fournit du scatol pur, fusible à 93° .

Il se forme d'après l'équation $C^6H^7Az + C^3H^8O^3 = C^9H^9Az + 3H^2O$.

100 grammes d'aniline ont fourni 6 grammes de picrate, et l'on a retrouvé 70 grammes d'aniline. A. H.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur la recherche qualitative de l'acétal; par M. M. GRODZKI (1).

Une solution aqueuse étendue d'acétal traitée par des solutions normales de soude et d'iode donne une liqueur parfaitement lim-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1883, t. 16, p. 710.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 512.

pide; si on a soin d'acidifier la solution d'acétal par quelques gouttes d'acide chlorhydrique avant d'ajouter les solutions de soude et d'iode, on obtient un précipité jaune d'iodoforme. Cette réaction est très sensible et permet de déceler des traces d'acétal, par exemple lorsqu'on n'emploie que 1 centimètre cube d'une solution à 0,1 0/0.

A. F. B.

**Dosage de l'acide phosphorique dans les terres arables;
par M. P. de GASPARIN (1).**

Le procédé suivant évite ces calcinations, ces lavages et ces évaporations si longues et si pénibles, surtout pour les terres des sols argilo-calcaires.

20 grammes de terre, pulvérisée et tamisée, sont attaqués dans une capsule de Bayeux par HCl au $\frac{1}{5}$ tant qu'il y a effervescence. On ajoute alors 80^{cc} d'une eau régale contenant trois parties d'HCl et une partie d'acide azotique.

On fait évaporer à consistance sirupeuse, on étend d'eau froide, on filtre et on lave sur filtre à l'eau bouillante.

Le liquide filtré est précipité par l'ammoniaque en excès. Le précipité calciné et pulvérisé est repris par l'acide azotique au $\frac{1}{40}$, et, après digestion à froid, filtré. Le liquide contient l'acide phosphorique en totalité. On le concentre et on précipite par le molybdate.

Le précipité, ne renfermant ni fer, ni alumine, ni chaux, ni silice, peut être immédiatement repris par l'ammoniaque, pour y précipiter le phosphate ammoniaco-magnésien.

L'acide phosphorique se trouve en entier à l'état tribasique.

P. A.

Brevets anglais (Suite). Voir t. XL, p. 256.

N° 2918. — *Préparation du ferrocyanure de fer et d'ammoniaque au moyen des produits de la fabrication du gaz.* — M. H. BOWER, à Philadelphie (États-Unis); représenté par M. S. Pitt, à Sutton (Surrey). — 20 juin 1882. — Cette invention consiste à ajouter à la liqueur ammoniacale provenant de la distillation de la houille une certaine quantité d'un sel de fer, sans addition d'acide ou de fer métallique. Une portion considérable des cyanures

(1) *Comptes rendus*, 1883, t. 96, p. 314.

sont convertis en ferrocyanure d'ammonium. On ajoute de la chaux et on distille. L'ammoniaque est recueillie et on a dans la liqueur du ferrocyanure de calcium. Celui-ci est transformé en bleu de Prusse par l'addition d'un acide et d'un sel de fer. On recueille et on utilise ce bleu de Prusse.

N° 3072. — *Fabrication d'hyposulfite de soude.* — VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN, à Mannheim (Allemagne); représentée par M. G. Nawrocki, 124, Leipzigerstrasse, à Berlin. — 29 juin 1882. — On mélange les résidus de fabrication de la soude (qui consistent principalement en sulfure de calcium, carbonate de chaux et chaux) avec du sulfate de soude et de l'eau. Le sulfate est ajouté en quantité équivalente au sulfure de calcium contenu dans la matière.

La réaction est faite à la température de 100°. Quand elle est terminée, on épuise par l'eau et on fait cristalliser l'hyposulfite.

N° 3125. — *Perfectionnements apportés à la fabrication du carbonate de soude.* — M. C. Wigg, à Liverpool (Lancaster). — 3 juillet 1882. — Ce perfectionnement est relatif à la fabrication du carbonate de soude par le procédé à l'ammoniaque. Pour ne précipiter aucun composé magnésien contenu dans le sel, l'inventeur précipite la magnésie à l'état d'arséniate ammoniacomagnésien. On ajoute de l'arséniate de soude en quantité suffisante pour que la magnésie soit précipitée. Pour recouvrer l'ammoniaque et l'arsenic, on calcine l'arséniate recueilli.

N° 3216. — *Production d'ortho-nitro-méta-méthyl-benzaldéhyde au moyen de la méta-méthyl-benzaldéhyde.* — MM. M. LUCIUS et BRUNING, à Höchst-sur-le-Mein (Allemagne); représentés par M. J. Erskine, 151, Saint-Vincentstreet, Glasgow (Lanark). — 7 juillet 1882. — L'aldéhyde toluïque (méta-méthyl-benzaldéhyde) peut se produire facilement au moyen du métaxyène. Quand on nitre cette aldéhyde, elle se comporte comme l'acide métabromobenzoïque; c'est-à-dire que c'est l'atome d'hydrogène qui est dans la position ortho par rapport au groupe COH qui est remplacé par le groupe nitré. On fait l'opération de la manière suivante :

12 parties d'aldéhyde toluïque sont traitées par 6 fois leur poids d'acide sulfurique concentré. On laisse ensuite couler doucement et en évitant que la température monte au-dessus de 15° un mélange refroidi de 10 parties d'acide nitrique et de 20 parties d'acide sulfurique concentré. Quand la réaction est finie, on

verse le mélange dans l'eau. L'aldéhyde nitrée se sépare sous forme d'une huile qu'on lave avec de l'eau et une solution diluée de carbonate de soude.

Pour la production du méthylindigo, on peut employer directement cette aldéhyde nitrée ou la purifier d'abord par distillation dans un courant d'eau.

N° 3305. — *Fabrication de l'ammoniaque*. — MM. J. RICKMAN et J. THOMPSON, 29, Pomeroy street, New Cross (Kent). — 12 juillet 1882. — L'inventeur fabrique l'ammoniaque au moyen de l'urée brute et de l'acide urique tels qu'on les trouve dans les excréments des animaux. On traite ces excréments par de l'eau et on fait fermenter. Le premier ferment est obtenu par la fermentation putride de la mucine qu'on trouve dans le fiel de bœuf. Pour les opérations ultérieures, on se sert d'une partie des anciennes liqueurs. Quand cette opération est terminée, on distille doucement pour recueillir l'ammoniaque.

N° 3522. — *Production de tungstène métallique, d'alliages ou de carbures de tungstène*. — M. C. LEFFLER, à Sheffield (York). — 25 juillet 1882. — On charge un four avec des couches alternatives de minerais de tungstène et de charbon. On mélange ou non d'un fondant. Le four est construit de manière à ce qu'il ne puisse y avoir accès de l'air ou d'un gaz oxydant dans la partie du four contenant le mélange.

N° 3218. — *Production d'acide cinnamique au moyen de la benzylidénacétone*. — MM. M. LUCIUS et BRUNING, à Höchst-sur-le-Mein (Allemagne); représentés par M. J. Erskine, 151, Saint-Vincent street, Glasgow (Lanark). — 7 juillet 1882. — La benzylidénacétone $C^6H^5-CH=CH-CO-CH^3$ soumise à l'action des hypochlorites, hypobromites, hypoiodites, fournit de l'acide cinnamique et du chloroforme ou du bromoforme ou de l'iodoforme.

On chauffe doucement sur un bain-marie 15 parties de benzylidénacétone avec une solution de 45 parties de brome dans 650 parties de solution de soude à 4 0/0. Quand le bromoforme produit a été séparé de la solution aqueuse, on ajoute de l'acide sulfurique dilué qui précipite l'acide cinnamique.

En chauffant 20 parties d'orthonitrobenzylidénacétone avec 800 parties d'une solution aqueuse d'hypochlorite de soude à 3 0/0, on obtient presque la quantité théorique d'acide nitrocinnamique.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Recherches sur les Hypoazotites ; par MM. BERTHELOT
et OGIER.

Nous avons repris l'étude de l'hypoazotite d'argent et de l'acide hypoazoteux, corps découverts par M. Divers et étudiés depuis par divers auteurs.

L'hypoazotite d'argent a été préparé par le procédé de M. Divers, redissous dans l'acide azotique très étendu et reprecipité, en neutralisant exactement par l'ammoniaque.

Ce corps éprouve une décomposition très sensible, lorsqu'on le chauffe à 100°, et surtout un peu au-dessus ; la proportion centésimale d'argent obtenue à l'analyse croît avec la durée de la dessiccation opérée dans ces conditions. Par exemple, un sel maintenu plusieurs heures vers 120° a fourni ensuite 85,6 d'argent, au lieu de 76 exigés par la formule. Dès 95°, une matière amenée à renfermer 75,5 d'argent par la dessiccation commence à noircir légèrement.

Nous avons préféré dessécher l'hypoazotite dans le vide, à la température ordinaire et dans l'obscurité : le sel ainsi préparé retient à la vérité une petite quantité d'eau, que nous avons pris soin de doser ; mais il ne renferme pas trace d'argent réduit.

Nos résultats conduisent à une formule sensiblement différente de celle qui a été donnée jusqu'ici, soit $Az^2O^3Ag^2$.

L'acide hypoazoteux aurait donc pour formule $Az^2O^3, 2HO$; ce qui en fait un sesquioxyde d'azote, répondant à l'état anhydre, à la formule Az^2O^3 .

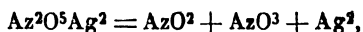
La nouvelle formule s'accorde mieux avec l'étude quantitative des réactions et avec l'existence des sels acides observés par M. Zorn.

Action de la chaleur. — Nous avons étudié cette action quatre manières différentes :

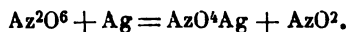
1° En chauffant le sel au rouge sombre, dans un tube où l'on avait fait le vide : condition dans laquelle la vapeur nitreuse formée d'abord est réabsorbée par l'argent ;

2° En chauffant le sel dans un courant d'acide carbonique sec, qui entraînait à mesure la vapeur nitreuse, condensée au delà au sein d'une solution de bicarbonate de soude : on y a titré l'acide azoteux.

Les résultats analytiques s'expliquent d'après la formule $Az^2O^5Ag^2$, en admettant une première décomposition



suivie de la réabsorption de l'acide azoteux par l'argent



3° L'hypoazotite d'argent, chauffé à feu nu, se décompose d'abord en fournissant un mélange d'argent métallique et d'azotite, qui surélève les dosages et qui exige une calcination prolongée pour être entièrement détruit.

4° L'hypoazotite d'argent, décomposé par les acides étendus, fournit une liqueur dont l'ébullition dégage du protoxyde d'azote, d'après M. Divers. Le fait est exact ; mais la réaction est moins simple qu'on ne l'avait supposé : le protoxyde d'azote ne renfermant pas la totalité de l'azote du sel, comme la formule AzO, AgO l'exigerait ; mais il se forme aussi de l'acide azotique, d'après la formule

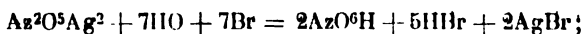


Agents oxydants. — Nous avons étudié méthodiquement l'action de trois corps oxydants : l'iode, le brome, le permanganate de potasse.

1° L'iode en solution dans l'iodure de potassium n'a pas exercé d'action appréciable sur l'acide hypoazoteux, soit combiné à l'argent, soit mis en liberté par une dose équivalente d'acide chlorhydrique étendu.

2° L'oxydation par le brome est très caractéristique.

D'après les dosages, elle répond à



3° L'oxydation par le permanganate de potasse fournit des résultats peu réguliers, l'oxygène absorbé variant de 4,6 à 8,9 cen-

tièmes, et l'action ne se terminant pour ainsi dire pas. Cependant, en opérant en présence d'un très grand excès d'acide sulfurique et avec certaines précautions, on arrive à des chiffres assez concordants, tels que 8,3; 7,5; 8,4; 8,9.

Ces chiffres répondent sensiblement à 3 équivalents d'oxygène absorbés, et il se forme du protoxyde d'azote.

Les chiffres observés répondent très sensiblement à la transformation suivante :



C'est donc une nouvelle confirmation de la formule $\text{Az}^2\text{O}^5\text{Ag}^2$; formule qui s'accorde pour le mieux avec les analyses, avec la décomposition par la chaleur et avec la dose des agents oxydants employés.

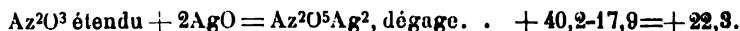
Nous avons déterminé la *chaleur de formation de l'hypoazotite d'argent* en l'oxydant par l'eau de brome; cinq expériences calorimétriques faites entre 12° et 14° ont donné 29^{cal},65.

On en déduit le chiffre —9^{cal},3, pour la chaleur absorbée dans la réunion des éléments $\text{Az}^2 + \text{O}^3 + \text{Ag}^2$.

On a encore, depuis l'azote, l'oxygène et l'oxyde d'argent



Pour passer à la *chaleur de formation de l'acide hypoazoteux* lui-même, nous avons mesuré la chaleur dégagée dans la réaction de l'acide chlorhydrique étendu sur l'hypoazotite d'argent. Soit, 8^{cal},94 pour Ag^2 : +17,88, d'où résulte



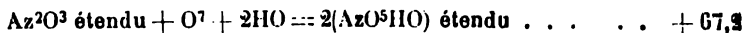
Soit +11,15, pour chaque équivalent d'oxyde combiné.

On a dès lors,



L'acide hypoazoteux est donc formé depuis les éléments avec absorption de chaleur; ainsi que les analogies et l'instabilité de l'acide lui-même permettaient de le prévoir.

Sa transformation en acide azotique par oxydation (au moyen du brome) dégage



soit 9^{cal},6 par équivalent d'oxygène fixé.

Si l'on envisage les oxydations successives, le calcul montre que l'oxydation de l'acide hypoazoteux changé en acide azoteux dégage un peu plus de chaleur, soit $+10,1$ par O fixé, que celle de l'acide azoteux changée en acide azotique ($+9,25$) : remarque conforme à celle que l'un de nous a eu occasion de faire sur la chaleur dégagée par la fixation successive de 2 équivalents d'oxygène sur le bioxyde d'azote ($+10^{\circ},5$ et $+8^{\circ},5$ dégagées). Le changement même des sels les uns dans les autres dégagerait, pour les sels d'argent solides,

Hypoazotite changé en azotite. . . .	$+10,4$ par O fixé.
Azotite en azotate.	$+8,6$

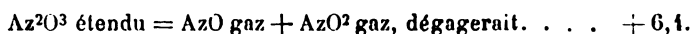
Pour les sels de potasse dissous l'écart s'étant accru en raison de la différence des chaleurs de neutralisation :

Hypoazotite changé en azotite	$+13,6$.
Azotite en azotate	$+10,8$.

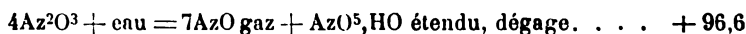
ce sont toujours des relations du même ordre.

La décomposition lente de l'acide hypoazoteux avec formation de protoxyde d'azote au contact de l'atmosphère est probablement accompagnée par une oxydation analogue du bioxyde d'azote, effectuée aux dépens de l'oxygène tant gazeux que dissous.

Le dédoublement pur et simple



Le protoxyde d'azote peut d'ailleurs être formé sans bioxyde par d'autres dédoublements, tels que le suivant, qui dégagerait beaucoup plus de chaleur :



soit $+21,1$ pour Az^2O^3 .

Les combinaisons de l'ordre de l'acide hypoazotique ont une mobilité et une complexité de réactions, qui s'expliquent par leur formation endothermique ; on connaît bien des phénomènes analogues dans la série des oxydes inférieurs du soufre et du phosphore, sans parler de l'oxyammoniaque, laquelle fournit aussi fort aisément du protoxyde d'azote.

4. Nous avons cherché à évaluer encore la *chaleur de neutralisation de l'acide hypoazoteux par les alcalis*, en décomposant le sel d'argent par les chlorures alcalins. La réaction est presque

immédiate. On en déduit

AzO^3 étendu + 2KO étendu, dégage $2(+8,9+13,8+2,75-20,1)=2+5^{cal},35$.

Comparons maintenant ces résultats avec les nombres analogues, relatifs aux deux autres acides de l'azote.

AzO^5 , HO étendu + AgO, formant AzO^5 , AgO solide. . .	+ 10,7 ^{cal}
AzO^3 étendu + AgO, formant AzO^3 , AgO solide. . . .	+ 12,1
$\frac{1}{2}Az^2O^3$ étendu + AgO, formant $\frac{1}{2}Az^2O^3$, AgO	+ 11,1

Ce sont presque les mêmes valeurs pour l'oxyde d'argent formant des sels solides.

Pour la potasse, au contraire, formant des sels solubles :

AzO^5 , HO étendu + KO étendue.	+ 13,8
AzO^3 étendu + KO étendue.	+ 10,6
$\frac{1}{2}Az^2O^3$ étendue + KO étendue	+ 5,4

La faiblesse relative des derniers acides, faiblesse corrélative de leur richesse décroissante en oxygène, s'accuse ici de plus en plus.

Recherches sur les chromates ; par M. BERTHELOT.

Dissolution. — *Bichromate de potasse* $Cr^2O^7K(147^{gr},1)$ dissous dans 40 fois son poids d'eau à 11°,6 : — 8,51.

Bichromate d'anmoniaque.

$Cr^2O^7AzH^4(126^{gr})[1^p$ du sel + 40^p eau] à 130° : — 6,22.

Joignons à ces chiffres les suivants, qu'il m'a paru inutile de déterminer à nouveau :

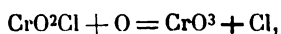
$CrO^4K(97^{gr},1)$ dans l'eau — 2,55 (Graham) : — 2,63 (Morges),
$CrO^3(50^{gr})$ dans l'eau + 1,1 (Graham).

Le dernier nombre montre combien est faible l'affinité de l'acide chromique pour l'eau et pourquoi il ne forme pas ces hydrates définis stables, corrélatifs de l'énergie chimique prépondérante des acides forts, tels que l'acide sulfurique, l'acide azotique, l'acide chlorhydrique. L'acide chromique se rapproche, au contraire, des acides faciles à séparer de l'eau, tels que les acides sulfureux et carbonique, qui se dégagent, de même que l'acide chromique, à l'état anhydre.

Oxychlorure.

$Cr^2O^4Cl^2(155^{gr},1)$ + 100^p eau) à 8° : + 17,02 et + 16,33; moy

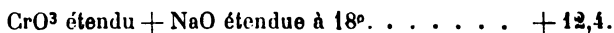
Ce chiffre est comparable à la chaleur de dissolution des chlorures d'étain et d'arsenic. On en tire que



dégagerait en l'absence de l'eau + 10,9.

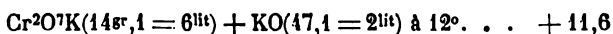
L'acide chlorochromique vient se placer, sous ce rapport, entre les chlorures acides très oxydables (phosphore, silicium) et le perchlorure d'étain. Il s'écarte, au contraire, des chlorures métalliques dont la chaleur de formation surpasse en général celle des oxydes.

NEUTRALISATION. — *Chromates de potasse.* — D'après M. Thomsen, on a :

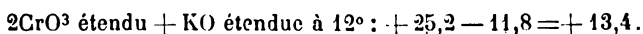


J'adopterai cette valeur pour CrO^3 étendu + KO étendue. Un calcul fondé sur les chaleurs spécifiques des dissolutions (Mari-gnac) montre qu'elle varie de — 0,03 par chaque degré d'élévation de température. On aura donc à 12° : + 12,6 ; à 8° : + 12,7.

J'ai trouvé d'ailleurs :

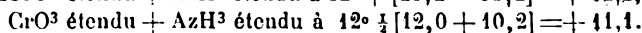
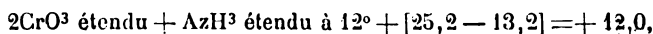


nombre qui s'accroît d'une petite quantité (+ 0,13) par l'addition d'un excès de potasse. On déduit de là :



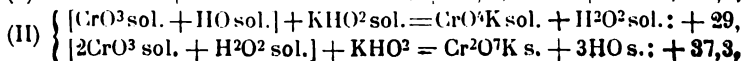
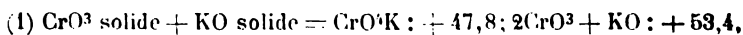
Vers 8° : + 13,6 ; vers 18° : + 13,2.

Chromates d'ammoniaque. — J'ai trouvé :



Entre la chaleur de formation des sels de potasse et d'ammoniaque dissous, on retrouve ici cette différence à peu près constante (+ 1,5 pour le sel neutre ; + 1,6 pour sel acide) déjà observée pour la plupart des acides connus.

Pour comparer la chaleur véritable de formation des chromates à celle des autres sels, il convient de la rapporter à l'état solide des corps réagissants, comme je l'ai établi ailleurs. On a ainsi :



Ces chiffres sont fort inférieurs à la chaleur de formation des sulfates de potasse

- (I) $\text{SO}^3 + \text{KO} = \text{SO}^4\text{K} : + 70,7$; $2\text{SO}^3 + \text{KO} = \text{S}^2\text{O}^7\text{K} : + 8,38$
 (II) $\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}^4\text{H solide} + \text{KHO}^2 = \text{SO}^4\text{K} + \text{H}^2\text{O}^2 \text{ solide} : + 40,7 \\ 2\text{SO}^4\text{Hs.} + \text{KHO}^2 = \text{S}^2\text{O}^7\text{KH} + \text{H}^2\text{O}^2\text{s.} : + 48,2; \text{S}^2\text{O}^7\text{K} + \text{SHO}^4\text{s.} : + 43,9. \end{array} \right.$

La prépondérance de l'acide sulfurique est ainsi mise en évidence. La chaleur de formation du chromate neutre solide, calculée d'après la formule (II), surpasse celle de l'acétate (1) : + 21,9; mais elle est moindre que celle de l'azotate (+ 42,6).

Ces chiffres donnent une idée générale de l'énergie relative de l'acide chromique, comparé aux autres acides, dans l'état solide. Mais, pour préciser, il est nécessaire d'envisager les acides tels qu'ils existent en présence de l'eau, condition dans laquelle les acides forts ont perdu une portion de leur énergie, répondant à la formation de cristaux hydratés stables; tandis que les acides qui ne forment pas d'hydrates, ou qui ne forment que des hydrates dissociés, agissent à peu près comme en l'absence du dissolvant. Ce mode de comparaison ne peut pas être fait en toute rigueur dans l'état actuel de nos connaissances; mais on s'en rapproche beaucoup en envisageant la chaleur de formation depuis les acides dissous, et en la rapportant aux sels anhydres et séparés de l'eau, toutes les fois que ces sels eux-mêmes ne forment pas des hydrates stables et non dissociables. (Voir *Essai de Méc. chim.*, t. 2, p. 91 et 95.)

Voici les chiffres qui définissent les chromates comparés aux autres sels, d'après ce procédé de calcul :

- $\left\{ \begin{array}{l} \text{CrO}^3 \text{ dissous} + \text{KO dissoute} = \text{CrO}^4\text{K solide.} \dots + 15,2 \\ 2\text{CrO}^3 \text{ dissous} + \text{KO dissoute} = \text{Cr}^2\text{O}^7\text{K solide.} \dots + 24,9 \end{array} \right.$

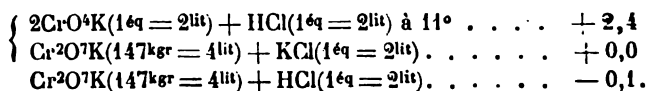
On a d'ailleurs :

- $\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}^4\text{H dissous} + \text{KO dissoute} = \text{SO}^4\text{K solide.} \dots + 18,8 \\ 2\text{SO}^4\text{H dissous} + \text{KO dissoute} = \text{S}^2\text{O}^7\text{KH solide.} \dots + 18,1 \\ \text{HCl dissous} + \text{KO dissoute} = \text{KCl solide.} \dots + 17,9 \\ \text{C}^4\text{H}^3\text{O}^4 \text{ dissous} + \text{KO dissoute} = \text{C}^4\text{H}^3\text{KO}^4 \text{ solide.} \dots + 10,1 \end{array} \right.$
 $\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^2 \text{ dissoute} + \text{KO dissoute} = \text{CO}^3\text{K solide.} \dots + 6,8 \\ 2\text{CO}^2 \text{ dissoute} + \text{KO diss.} + \text{HO} = \text{C}^2\text{O}^6\text{KH solide.} \dots + 16,5 \end{array} \right.$

(1) *Annuaire du Bureau des Longitudes*, pour 1883, p. 590.

Les prévisions tirées de cette liste répondent, comme je vais le montrer, aux faits observés.

RÉACTIONS DES ACIDES SUR LES CHROMATES. — 1° *Acide chlorhydrique*.



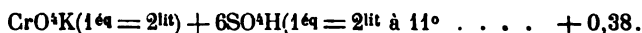
On conclut de ces chiffres que 2 équivalents de chromate neutre sont changés en bichromate de chlorure par équivalent d'acide chlorhydrique ($27,5 - 25,2 = 2,3$ calculé); le bichromate et l'acide chlorhydrique n'exerçant qu'une action réciproque très faible. C'est en effet ce que les chiffres tirés de notre dernière étude permettaient de prévoir. Car la formation de 2CrO^4 solide dégage

+ 30,4; celle de 2Cl : 35,8, celle de $\text{KCl} + \text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}$: + 39,8.

C'est donc cette dernière qui répond au maximum thermique. Elle détermine en effet l'action fondamentale (1).

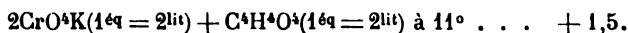
L'acide azotique se comporte comme l'acide chlorhydrique.

2° *Acide sulfurique*. — Un demi-équivalent forme d'abord du bichromate. En présence d'un grand excès d'acide :



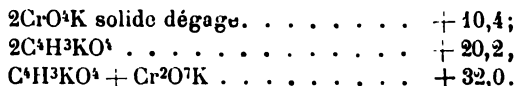
Ce chiffre répond à un déplacement très avancé, sinon total avec formation de bisulfate, lequel exigerait $+14,0 - 13,4 = +0,6$.

3° *Acide acétique*.



Ainsi un demi-équivalent d'acide acétique transforme le chromate neutre en bichromate : ($+26,8 - 25,2 = 1,6$ calculé), ce dernier demeurant à peu près inattaqué par un excès d'acide.

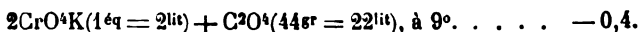
Ce fait montre que l'acide chromique est bien plus faible que l'acide sulfurique, lequel ne partage pas sensiblement la base avec l'acide acétique. Il répond, d'ailleurs, aux prévisions thermiques, car



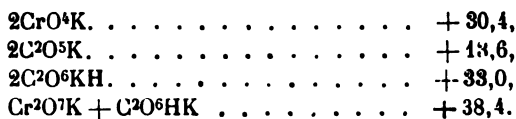
(1) On néglige ici les phénomènes secondaires, dus à la dissociation du bichromate en sel neutre ou sel acide et trichromate par l'eau : phénomènes qui pourraient être manifestés, si l'on exagérait les proportions relatives de quelques-uns des composants.

La formation du bichromate répond donc encore au maximum thermique.

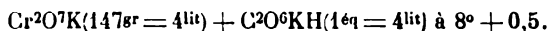
4° *Acide carbonique* :



Ce chiffre indique un déplacement partiel, avec formation de bichromate et de bicarbonate ($24,4 - 25,2 = -0,8$), phénomène déjà accusé par le changement de teinte des liqueurs, ainsi qu'on l'a remarqué depuis longtemps. Il se traduit ici par une absorption de chaleur, due à l'inégalité de chaleur de dissolution des sels solides. Le calcul rapporté à ceux-ci indiquerait pour

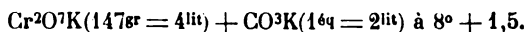


C'est toujours le bichromate qui répond au maximum thermique ; mais la formation du bicarbonate ne saurait devenir totale, à cause de son état de dissociation partielle en présence de l'eau. De là résultent des équilibres et la possibilité d'une réaction inverse, quoique toujours partielle, du bichromate sur le bicarbonate. Les expériences suivantes confirment cette prévision :



La décomposition totale exigeant 0,8 environ ; on voit qu'il y a décomposition partielle avec formation de chromate neutre.

Avec le carbonate neutre la réaction va plus loin.



La décomposition totale exigerait +1,8 environ.

En résumé, sur les deux équivalents de potasse que renferme le chromate neutre, envisagé comme bibasique $\text{Cr}^2\text{O}^4.2\text{K}()$, il en est un qui tend à se séparer sous l'influence des acides : complètement si l'acide est puissant, partiellement si l'acide est faible. Cette séparation facile ne résulte pas cependant d'une chaleur de formation peu considérable et comparable à celle des acides faibles ; mais elle est la conséquence de la grande chaleur de formation du bichromate de potasse (rapportée à l'état solide), laquelle en détermine la production prépondérante. Déjà j'avais signalé une tendance analogue à la formation du bisulfate de potasse, laquelle explique par sa valeur thermique le partage :

bases entre l'acide sulfurique et les acides puissants, tels que l'acide azotique et l'acide chlorhydrique. Avec le bichromate, les phénomènes s'étendent jusqu'aux acides faibles, et leur explication manifeste plus nettement encore les mêmes relations thermochimiques.

Sur la chaleur de formation de l'acide chromique ;
par M. BERTHELOT.

Les chromates de potasse ont été employés dans la fabrication de certaines matières explosives ; le bichromate d'ammoniaque chauffé se décompose avec incandescence : c'est un composé explosif. Ces circonstances m'ont engagé à déterminer la chaleur dégagée dans ces décompositions. Elle dépend de la chaleur d'oxydation propre par l'oxygène libre des corps mis en œuvre, jointe à la chaleur de formation des chromates à partir de l'oxyde de chrome, de l'oxygène et de l'alcali.

Neutralisation de l'oxyde de chrome. Sulfate. J'ai trouvé en précipitant l'alun de chrome par la potasse :



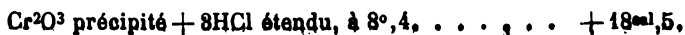
Ce chiffre varie suivant les états de l'oxyde de chrome. Ce dernier oxyde, en effet, est susceptible d'états moléculaires multiples et tels que leur différence de constitution, pour $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 76^\circ$, se traduit par des dégagements de chaleur surpassant

$$+ 2^{\text{cal}}, 3 \times 3 = 6^{\text{cal}}, 9.$$

(*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. IV, p. 174). Ces effets sont déjà sensibles en s'élevant de suite à près de 3 calories lorsqu'on emploie un excès de potasse pour précipiter l'alun de chrome.

Tout ceci pour l'oxyde de chrome hydraté. Avec l'oxyde anhydre, et surtout dans l'état produit avec incandescence (Berzelius), l'écart serait assurément plus grand, et la chaleur de neutralisation dès lors moindre. On explique par là la résistance plus grande aux acides de l'oxyde calciné ; une même réaction étant d'autant plus difficile que l'énergie mise en jeu par les composants est moins considérable. Pour préciser davantage, il faudrait pouvoir dissoudre à froid l'oxyde de chrome calciné dans quelque réactif ; ce que nous ne savons pas faire.

Chlorure. J'ai procédé par double décomposition avec l'alun :



soit pour la saturation de HCl étendu : + 6,2 ; chaleur qui se rapporte à l'oxyde de chrome pris sous l'état même où la potasse a été précipitée dans l'expérience précédente.

ii Voici quelques données auxiliaires :

1° L'action d'un grand excès d'acide sulfurique sur l'alun de chrome

Alun (500^{gr} = 12^{lit}) + 30SO⁴H (1^{ét} = 2^{lit}), à 6° + 0,95.

ii L'acide sulfurique dégage donc de la chaleur en agissant sur l'alun de chrome. Avec le sulfate de chrome pur, la chaleur dégagée devrait être accrue de la chaleur absorbée dans l'action de l'acide sur le sulfate de potasse, soit — 2,0 environ ; ce qui porterait vers + 8,0 la chaleur dégagée. Sous ce rapport, le sulfate de chrome s'écarte donc des sulfates alcalins pour se rapprocher du sulfate ferrique Fe²O³, 3SO³, lequel dégage + 1,4 par l'action de 3SO⁴H étendu, d'après mes mesures. En d'autres termes, nous avons affaire à des bases faibles, dont les sels sont en partie dissociés par l'eau et dont l'état de combinaison se complète sous l'influence d'un excès d'acide (*Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XXX, p. 157).

iii Réduction de l'acide chromique. J'ai opéré sur trois composés définis : le chromate neutre de potasse, le bichromate de potasse, composés cristallisés et faciles à obtenir très purs, enfin l'acide chlorochromique, purifié par des rectifications à point fixe. J'ai étudié l'effet thermique des agents réducteurs sur l'acide iodhydrique, et sur le chlorure stanneux : toujours en présence d'un notable excès d'acide.

J'ai trouvé :

Cr²O³ précipité + O² + Eau = 2CrO³ étendu,

Par l'acide iodhydrique : + 5,2 ; par le chlorure stanneux et le chromate neutre : + 5,5 ; avec le bichromate : + 5,1.

Moyenne générale : + 5,3, chiffre aussi exact qu'on peut l'espérer dans des déterminations indirectes fondées sur la différence de très grands nombres.

On tire de la :

Acide chromique.	Cr ² O ³ précipité + O ² = 2CrO ³ cristallisé	+ 3,1	
Chromate de potasse.	{	Cr ² O ³ précipité + O ² + 2KO ét. = 2CrO ⁴ K, éten lu à 8°	+ 30,7
		Cr ² O ³ précipité + O ² + 2KO ét. = 2CrO ⁴ K solide	+ 35,9
		Cr ² O ³ précipité + O ² + 2KO sol. = 2CrO ⁴ K solide	+ 36,9

Bichromate de potasse.	{	Cr^{O}_3 précipité + O^2 + KO ét. = $\text{Cr}^{\text{O}}_7\text{K}$, étendu à 8°.	+18,9
		Cr^{O}_3 précipité + O^2 + KO ét. = $\text{Cr}^{\text{O}}_7\text{K}$ solide	+37,1
		Cr^{O}_3 précipité + O^2 + KO sol. = $\text{Cr}^{\text{O}}_7\text{K}$ solide	+36,5
Bichromate d'ammoniaque.	{	Cr^{O}_3 précipité + O^2 + AzH^3 ét. + HO liq. = $\text{Cr}^{\text{O}}_7\text{AzH}^2$ ét. à 12°.	+17,3
		Cr^{O}_3 précipité + O^2 + AzH^3 ét. + HO liq. = $\text{Cr}^{\text{O}}_7\text{AzH}^2$ crist.	+23,5

Soit une oxydation dégageant pour chaque équivalent d'oxygène (8^{gr}) entré en réaction : A calories ; les produits demeurant les mêmes.

La même oxydation effectuée :

1° Au moyen de l'*acide chromique dissous*, avec formation d'oxyde de chrome précipité, dégagera : A — 1,8 ;

2° Au moyen de l'*acide chromique cristallisé* : A — 1,1, valeur fort voisine de l'oxygène libre ;

3° Au moyen du *bichromate de potasse dissous*, cédant O^3 avec mise en liberté de KO étendue : A — 6,3 ;

4° Au moyen du *bichromate de potasse dissous*, cédant O^3 , avec formation de sulfate de potasse et de sulfate de chrome, en présence d'un grand excès d'acide sulfurique : A + 7,1 ; avec formation de chlorure de potassium et de chlorure chromique : A + 5,1. L'excès sur l'oxygène libre est dû à l'union de l'acide et de l'oxyde de chrome ;

5° Au moyen du *bichromate cristallisé*, cédant O^3 et oxydant le carbone et le soufre, avec formation d'oxyde de chrome et d'un sel de potasse, tel que le carbonate de potasse et le sulfate de potasse, il convient de tenir compte de la chaleur de formation propre de ce dernier sel.

$\text{Cr}^{\text{O}}_7\text{K} + \text{S} = \text{Cr}^{\text{O}}_3 + \text{SO}^4\text{K}$, dégagerait + 66,0 ; soit + 22,0 pour 0.

$\text{Cr}^{\text{O}}_7\text{K} + 1 \frac{1}{2}\text{C} = \text{Cr}^{\text{O}}_3 + \text{CO}^2\text{K} + \frac{1}{2}\text{CO}^2$ + 57,3 ; soit + 19,1 pour 0.

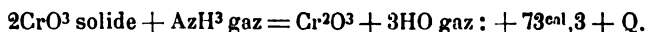
Les chiffres réels devraient être accrus de la chaleur Q dégagée par la transformation de l'oxyde de chrome précipité en oxyde calciné.

La décomposition explosive du bichromate d'ammoniaque.

$\text{Cr}^{\text{O}}_7\text{AzH}^4 = \text{Cr}^{\text{O}}_3 + \text{Az} + 4\text{HO}$ gaz, dégagerait + 39^{cal} + Q.

D'après les chaleurs spécifiques connues des produits, cette quantité de chaleur les porterait à une température voisine de $1150^\circ + \frac{Q}{34}$; ce qui explique le caractère explosif de la réaction et l'incandescence. Ils résultent essentiellement de la combustion interne, effectuée entre l'ammoniaque et l'acide chromique.

La réaction directe de ces deux corps, en l'absence de l'eau, dégragerait près du double ;



Sur les hyposulfites alcalins; par M. BERTHELOT.

Dans une discussion qui s'est élevée, il y a quelques années, sur la composition des produits de l'explosion de la poudre, j'ai établi que l'hyposulfite de potasse, accusé par les analyses anciennes jusqu'à la dose de 34 centièmes et à dose sensible, ne préexiste pas en réalité, parmi ces produits; il est introduit pendant les manipulations analytiques. Cette démonstration repose sur le fait que l'hyposulfite est entièrement détruit un peu au-dessus de 500°, température bien inférieure à celle de l'explosion de la poudre. Elle a été acceptée finalement, non sans contestations au début, par MM. Noble et Abel, à la suite des expériences de M. Debus, qui a constaté que l'hyposulfite trouvé dans les analyses résultait de l'emploi de l'oxyde de cuivre pour éliminer les polysulfures alcalins. J'ai fait, depuis, la même constatation avec l'oxyde de zinc. Cet oxyde agissant sur le polysulfure de potassium m'a fourni, à côté du sulfure de zinc, de l'hyposulfite, du sulfate et de l'hyposulfate; la proportion relative du soufre contenu dans ces trois corps étant 11, 18 et 8 dans une expérience : la présence de l'hyposulfate, en particulier, avait échappé jusqu'ici; il est probable que ce corps se produit également avec l'oxyde de cuivre. Il prend même naissance, quoiqu'en petite quantité, lorsqu'on détruit le polysulfure par l'acétate de zinc.

Ces faits étant acquis, il m'a paru utile de préciser davantage les températures de décomposition des hyposulfites alcalins. Les expériences ont été faites sur des sels desséchés d'une manière progressive, d'abord dans le vide, puis à 150°, condition dans laquelle ils n'éprouvent aucune altération. Si on les porte brusquement vers 200°, au contraire ils éprouvent un commencement de décomposition sous l'influence de la vapeur d'eau. Lorsqu'on les chauffe plus haut, dans un bain d'alliage, il faut opérer dans une atmosphère d'azote pur et sec; la moindre trace d'oxygène provoquant une oxydation avec sublimation de soufre. La décomposition des hyposulfites est accusée par le titrage au moyen de l'iode, qui doit tomber à moitié d'après la formule théorique



D'après les dosages, les hyposulfites de potasse et de soude résistent sans altération jusque vers 400°.

Le sel de soude s'altère déjà à cette température ; le sel de potasse résiste un peu d'avantage, jusque vers 430° ; du moins si l'on ne prolonge pas trop la durée du chauffage ; autrement il commence à s'altérer. A 470° la décomposition est totale. Elle est strictement théorique pour le sel de potasse. Pour le sel de soude, il y a sublimation partielle du soufre et le titre trouvé est trop fort de 6 0/0 environ.

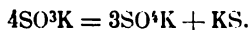
J'ai mesuré la chaleur de dissolution des deux hyposulfites anhydres :

SO ² SK séché dans le vide, (1 + 90 p. d'eau) à 10°	— 201,9
SO ² Na séché à 200° (1 + 50 p. eau) à	13,5 + 0,86
» » 150°	7,5 + 0,62
» » 358°	7,5 + 0,71

Décomposition pyrogénée du sulfite de potasse ;
par M. BERTHELOT.

On admet que le sulfite neutre de potasse se décompose en sulfate et sulfure :

J'ai fait une étude spéciale de cette décomposition, qui constitue l'un des caractères distinctifs les plus frappants entre les sulfites normaux et les métasulfites, soit :



J'ai constaté que le dosage exact des produits vérifie cette équation de la façon la plus précise, lorsqu'on chauffe vers le rouge sombre le sulfite sec dans une atmosphère d'azote (1). Il ne se dégage point d'acide sulfureux, contrairement à une assertion de M. Muspratt, laquelle exigerait une mise à nu de potasse inexplicable.

Plusieurs dosages par l'iode, faits avec les précautions voulues, ont absorbé, par exemple, 31^{cc}, 5 ; 32^{cc}, 5 ; 30^{cc}, 8 de la solution iodée, alors que le sel primitif en prenait 126^{cc}, le quart de ce dernier chiffre est bien 31^{cc}, 5.

La décomposition du sulfite n'a pas encore lieu à 450°, le sel

(1) Seulement le sulfure formé contient, comme toujours, quelque peu d'un polysulfure rouge, composé que l'on rencontre dans toutes les conditions où le monosulfure seul devrait prendre naissance.

demeurant intact jusque vers le rouge sombre et, même à cette température, exigeant un certain temps pour se transformer entièrement.

Recherches sur les sulfites alcalins; par M. BERTHELOT.

On sait que l'on distingue deux séries de sulfites : les sulfites neutres et les sulfites acides, réputés répondre à la constitution d'un acide bibasique, soient $S^2O^4, 2KO$ et S^2O^4, KO, HO , étudiés par MM. Muspratt, Rammelsberg et de Marignac. Ces savants ont encore signalé un bisulfite anhydre S^2O^4, KO . La suite de mes recherches sur les produits de l'explosion de la poudre et sur leurs transformations m'a conduit à mesurer la chaleur de formation de ces divers sulfites de potasse et j'ai reconnu, non sans surprise, que le prétendu bisulfite anhydre, loin d'appartenir au même type que les autres sulfites, constitue en réalité, par ses réactions chimiques et par ses propriétés thermiques, un type propre, caractéristique d'une nouvelle série saline : les *métasulfites*, aussi distincts des sulfites proprement dits que les métaphosphates et les pyrophosphates, par exemple, le sont des phosphates normaux. C'est en définissant la chaleur de formation des sulfites normaux, que j'ai rencontré les discordances singulières qui m'ont mis sur la voie de cette recherche, et j'ai dû reprendre cette définition dès l'origine des réactions.

La *chaleur de dissolution de l'acide sulfureux gazeux dans l'eau* a été trouvée égale à $4^{cal}17$, pour $S^2O^4(=64^r)$ dissous dans 5 litres d'eau environ.

La *chaleur de neutralisation de l'acide sulfureux par la potasse*,

S^2O^4 dilué + $2KO$ diluée, à 13^o	+ 15,9
S^2O^4 dilué + KO diluée, à 13^o	+ 16,6

On en déduit l'action du deuxième équivalent de potasse sur le bisulfite formé à l'instant même, soit :

S^2O^4, KO, HO étendu + KO étend	+ 15,2
--	--------

L'acide préparé depuis plusieurs années n'a pas fourni des chiffres sensiblement différents de l'acide préparé immédiatement. Cependant il exerçait sur les sels d'argent les actions réductrices signalées par M. Stas, mais qui sont dues probablement à l'altération de petites quantités d'acide.

Sulfite neutre de potasse.

$$\text{SO}^3\text{K}(79^{\text{sr}}, 1) + \text{eau} (1 \text{ p. sel} + 40 \text{ p. eau}), \text{ à } 12^{\circ} \dots + 0^{\text{cal}}, 72$$

$$\text{SO}^3\text{K}, \text{HO}(88^{\text{sr}}, 1) + \text{eau} (1 \text{ p.} + 25 \text{ p. eau}), \text{ à } 12^{\circ} \dots + 0^{\text{cal}}, 55$$

Chaleur de formation du sulfite neutre de potasse depuis ses éléments,

$$\text{S} + \text{O}^2 = \text{SO}^2 \text{ gaz.} \dots \dots \dots + 34,6$$

$$\text{SO}^2 \text{ gaz} + \text{eau} = \text{SO}^2 \text{ dissous} \dots \dots \dots + 4,2$$

$$\text{K} + \text{O} + \text{eau} = \text{KO dissoute.} \dots \dots \dots + 82,3$$

$$\text{Union de l'acide et de la base dissoute.} \dots + 18,9$$

$$\text{Séparation du sel solide, anhydre} \dots \dots \dots - 0,7$$

$$\text{S} + \text{O}^3 + \text{K} = \text{SO}^3\text{K} \dots \dots \dots + 136,3.$$

On a encore

$$\text{SO}^2 \text{ gaz} + \text{KO anhydre} \dots \dots \dots + 53,1.$$

Partages. Le sulfite neutre de potasse est décomposé partiellement par l'acide chlorhydrique étendu, avec des phénomènes thermiques qui varient suivant les proportions relatives :

$$2\text{SO}^3\text{K étendu} + 2\text{HCl}(1^{\text{er}} = 2^{\text{nd}}) \text{ à } 13^{\circ} \dots \dots \dots - 1,8$$

$$\quad \quad \quad + 9\text{HCl.} \dots \dots \dots - 2,4.$$

Ces nombres attestent le partage de la base entre les deux acides, avec formation de chlorure et de bisulfite.

$$2\text{SO}^3\text{K ét.} + \text{HCl ét.} = \text{S}^2\text{O}^4, \text{KO}, \text{HO diss.} + \text{KCl dis. absorberait.} - 1,7.$$

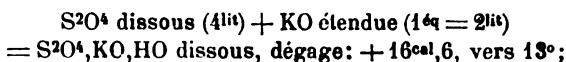
Réciproquement l'acide sulfureux dissous décompose partiellement le chlorure de potassium

$$\text{SO}^2 \text{ dissous} + \text{KCl}(1^{\text{er}} = 2^{\text{nd}} \text{ à } 12^{\circ} \dots \dots \dots + 0,48.$$

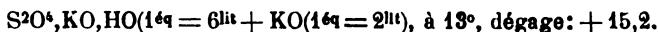
Sur les métasulfites; par M. BERTHELOT.

Le *metasulfite de potasse* s'obtient en saturant par le gaz sulfureux une solution concentrée de carbonate de potasse, soit à chaud, soit même à froid, et en desséchant à 120° le sel qui se sépare par cristallisation. Le sel anhydre, déjà signalé sous le nom de *bisulfite anhydre* par MM. Muspratt et Marignac, répond à la formule $\text{S}^2\text{O}^5\text{K}$. Ce sel se distingue par sa chaleur de formation, par sa stabilité, par son aptitude à former des hydrates et même des dissolutions distinctes de celles du bisulfite normal, enfin par sa décomposition pyrogénée.

Transformation du bisulfite dissous en métasulfite. La formation immédiate du bisulfite dissous



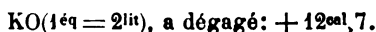
cette dissolution, réagissant aussitôt sur un deuxième équivalent de potasse,



Mais le sel dissous ne demeure pas indéfiniment dans le même état. Si l'on porte sa dissolution à 100° , afin d'en accélérer le changement, en opérant dans un vase clos et presque complètement rempli, on trouve, après refroidissement, que la liqueur saturée par la potasse dégage moins de chaleur qu'à l'origine ($+12, 9$, par exemple, au lieu de $+15, 2$).

Le bisulfite récemment préparé sous forme de solution étendue change donc d'état dans ses dissolutions. Cette circonstance introduit dans l'étude thermique des réactions de l'acide sulfureux de grandes difficultés.

L'action de la potasse sur la dissolution du métasulfite, qui la ramène à l'état final de sulfite neutre, prouve que le métasulfite est stable dans ses dissolutions. $\text{S}^2\text{O}^5\text{K}$ dissous dans 4 litres d'eau, à 13° , et traité aussitôt par



La dissolution du métasulfite, portée à l'ébullition, puis conservée pendant trois jours, a dégage avec KO étendue : $+12, 5$.

Au contraire, les dissolutions du bisulfite récemment préparé se transforment, surtout si on les chauffe, et elles arrivent à ne plus dégager avec la potasse, en redevenant sulfites neutres, que la même quantité de chaleur que le métasulfite. Ainsi le bisulfite dissous, conservé ou chauffé, parvient à la constitution du métasulfite.

Chaleur de formation du métasulfite. Il est facile d'évaluer la chaleur dégagée pendant ce changement lent, toujours en admettant l'état final identique de sulfite neutre. C'est, en effet, la différence entre la chaleur dégagée par l'action de la potasse sur le métasulfite ($+12^{\text{cal}}, 6$), et la chaleur dégagée par l'action de la potasse sur le bisulfite préparé immédiatement ($+15^{\text{cal}}, 2$), soit



La déshydratation du sel est donc accompagnée d'un dégagement de chaleur, circonstance qui explique la stabilité prépondérante du métrasulfite et sa formation définitive dans les dissolutions.

Il résulte encore de ces nombres la chaleur totale de formation du métrasulfite dissous, depuis la potasse et l'acide sulfureux

$$\text{S}^2\text{O}^4(4\text{lit}) + \text{KO}(2\text{lit}) = \text{S}^2\text{O}^3\text{K étendu, dégage.} \quad + 31\text{cal},8 - 12\text{cal},6 = 19\text{cal},2$$

valeur supérieure à la chaleur de neutralisation de tous les acides connus ; ce qui s'explique, puisqu'elle comprend deux effets successifs.

Les effets sont ici inverses de ceux qui se produisent avec le bisulfate de potasse anhydre, $\text{S}^2\text{O}^7\text{K}$, se transformant en bisulfate normal en présence de l'eau, avec dégagement de chaleur (+ 1^{cal},45), après s'être dissous d'abord sans changement de constitution (*Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XXX, p. 445). Mais aussi le bisulfate anhydre dissous est instable comme la théorie le faisait prévoir. Ce sont là des phénomènes dont il importera désormais de tenir compte dans l'étude de la chaleur de neutralisation des acides. Je compte étudier la transformation des métaphosphates et des pyrophosphates en phosphates normaux, par des méthodes analogues.

Hydrates du métrasulfite. En sursaturant du gaz sulfureux une solution concentrée de carbonate de potasse, à basse température, on obtient soit du premier coup, soit par addition d'alcool, un composé cristallisé regardé jusqu'ici comme le bisulfite normal, répondant à la formule $\text{S}^2\text{O}^4, \text{KO}, \text{HO}$. Sans contester aucunement l'existence d'un semblable bisulfite, lequel répond exactement aux analyses de Rammelsberg ; je dois dire que les composés que j'ai obtenus, même en opérant avec une liqueur soigneusement refroidie vers 8°, renferment notablement moins d'eau que la formule n'en exige.

Un tel corps n'est assurément pas le bisulfite normal. Ce qui le prouve tout à fait, c'est que cet hydrate, loin de perdre aisément par la chaleur son excès d'acide, à la façon du bicarbonate de potasse, perd uniquement son eau à 120° et devient anhydre en conservant tout son acide sulfureux.

Chaleur de formation du métrasulfite.

$\text{S}^2 + \text{O}^3\text{K}$	+ 184,7
S^2O^4 gaz + KO anhydre.	+ 66,9
SO^2 gaz + SO^3K solide	+ 13,8.

Décomposition pyrogénée du métasulfite. L'action de la chaleur constitue l'un des caractères les plus frappants du métasulfite. En effet, le métasulfite sec ne perd pas d'acide sulfureux, même à 150°. Si on le porte vers le rouge sombre, dans un tube entièrement rempli de sel et dans une atmosphère d'azote, il dégage cependant de l'acide sulfureux, mais *sans régénérer de sulfite neutre* et en se changeant nettement et entièrement en sulfate de potasse et soufre sublimé,



J'ai vérifié cette équation par des mesures exactes. Le volume du gaz sulfureux indiqué par la formule étant la *moitié* de la réaction normale d'un bisulfite



sans formation notable de soufre.

Si l'échauffement a lieu dans un courant de gaz inerte, le sel perd au contraire d'abord un peu d'acide sulfureux par dissociation, et régénère du sulfite neutre; la dose d'acide sulfureux devient alors plus grande et le soufre notable.

Ces réactions caractérisent très nettement le métasulfite. Ce sel, par sa stabilité et ses réactions, offre avec le bisulfite normal des relations d'isomérisie, analogues à celles qui distinguent les éthylsulfites proprement dits : C^4H^5O, KO, S^2O^4 , obtenus dans la décomposition de l'éther sulfureux par les alcalis, et les éthylsulfites : $C^4H^5S^2O^5, KO$ (autrement dit hydréthylsulfates) obtenus par l'oxydation de sulfures d'éthyle.

Dressons maintenant la liste d'un certain nombre de sels dérivés des acides du soufre connus jusqu'à ce jour, en y joignant leur chaleur de formation depuis les éléments.

Bisulfure : S^2K	+ 53	Sulfure : S^2K^2	+ 102,2
.....			
Hyposulfite : S^2O^3K	+ 133,7		
.....			
Métasulfite : S^2O^4K	+ 184,6	Sulfite : $S^2O^5K^2$	+ 272,6
Hyposulfate : S^2O^5K	+ 205,7		
Bisulfate (métasulfate) : S^2O^6K	+ 236,6	Sulfate : $S^2O^6K^2$	+ 342,2
Persulfate : S^2O^8K	"		

On voit que le métasulfite forme une série régulière avec l'hyposulfite et le métasulfate. On aperçoit aussi la progression de

chaleurs de formation, qui croissent proportionnellement au poids de l'oxygène fixé, conformément à la remarque faite par Dulong pour les deux oxydes d'étain.

O ³ fixé sur S ² K dégage en effet	3 × 26,8
O ² fixé sur S ² O ³ K formant S ² O ⁵ K	2 × 25,5
O ² fixé sur S ² O ³ K formant S ² O ⁷ K	2 × 26
O fixé sur S ² O ⁵ K formant S ² O ⁶ K	21,1
O ⁶ fixé sur S ² K ²	6 × 28,4
O ² fixé sur S ² O ⁶ K	2 × 25,2.

Sur le séléniure d'azote ; par MM. BERTHELOT et VIEILLE.

M. Verneuil ayant eu l'obligeance de nous remettre, avec beaucoup de libéralité, un échantillon de séléniure d'azote, nous avons déterminé la chaleur dégagée par l'explosion de cette dangereuse substance. En opérant comme avec le sulfure d'azote, deux essais, chacun sur 3^{gr} :

$$\text{AzSe}^2(93^{\text{gr}}) = \text{Az} + \text{Se}^2 : + 42,9 \text{ et } + 42,4 \text{ moy. : } + 42,6^{\text{cal}}.$$

A pression constante, on aurait : + 42,3 ;

Le séléniure d'azote est donc formé avec absorption de chaleur (— 42,3) : de même que ses congénères, le sulfure d'azote (— 31,9) et le bioxyde d'azote (— 21,6) : la chaleur absorbée croissant avec l'équivalent, conformément à des relations très générales. » (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXI, p. 391.)

Note sur la présence du manganèse dans le zinc du commerce, et sur le moyen d'en déceler les traces dans la cendrée de zinc et les calamines ; recherche du bismuth dans le plomb ; par M. Antony GUYARD.

Suivant A. Chevallier et E. Baudrimon (*Dictionnaire des falsifications*), du manganèse dans le zinc aurait été signalée dès 1847, par M. A. Larocque.

L'auteur a eu occasion de se convaincre que ceci n'est pas un fait exceptionnel, mais que le zinc du commerce renferme normalement des traces appréciables de manganèse, et que la présence de ce corps s'explique aisément par la raison que les calamines renferment toujours de petites quantités de manganèse faciles à reconnaître.

C'est en étudiant la cendrée de zinc, c'est-à-dire les crasses formées à la surface du zinc que l'on fond et refond à basse température, dans les grandes usines, pour revivifier le métal et remettre les déchets sous forme de lingots, que l'auteur a pu reconnaître l'existence du manganèse. Au reste, dans cette cendrée, le fer, le cuivre et la plupart des métaux non volatils s'accumulent de telle sorte que la recherche des impuretés du zinc s'y fait bien plus facilement que dans le métal.

Le procédé qualitatif qui permet de reconnaître la présence du manganèse dans les cendres de zinc est d'une élégance extrême, et il est préférable de l'employer, bien que rien en outre n'empêche d'employer les méthodes ordinaires d'analyse.

On dissout la cendrée de zinc dans l'acide sulfurique, et l'on forme ainsi une dissolution un peu concentrée de sulfate de zinc. On soumet cette dissolution à l'électrolyse, et au bout de quelques secondes, on voit le pôle positif, qu'on a eu soin de former d'une lame de platine, s'entourer d'une magnifique auréole d'acide permanganique violet.

Le même procédé permet de reconnaître la présence du manganèse dans les calamines. On sature de calamine, une petite quantité d'acide sulfurique, et sans même filtrer, on électrolyse. En quelques secondes l'auréole d'acide permanganique se forme au pôle positif. L'intensité de la teinte violette donne une idée de la richesse relative des produits, en manganèse.

Pendant ces expériences l'électrode négative se recouvre d'une couche brillante de zinc métallique.

Lorsqu'on emploie comme électrode positive une feuille de plomb, la formation d'acide permanganique s'observe très bien aussi et le plomb se recouvre d'une couche épaisse de bioxyde de plomb (oxyde puce), en même temps le bismuth que peut renfermer le plomb se dissout et passe sur l'électrode négative où il se précipite avec le zinc. Pour déceler avec certitude la présence du bismuth dans le plomb, ce qui n'est pas toujours chose facile, il suffit donc de laminier le plomb, de s'en servir comme électrode positive dans une dissolution de sulfate de zinc chimiquement pur, puis de redissoudre dans l'acide sulfurique faible le zinc déposé au pôle négatif. Le résidu noirâtre est surtout formé de bismuth et de cuivre provenant tous deux du plomb et ainsi isolés; rien n'est plus facile que de les reconnaître chimiquement.

**Note sur l'emploi de l'acide borique et de l'hématine
en alcalimétrie; par M. Antony GUYARD.**

Bien que l'acide sulfurique ait rendu de grands services à l'alcalimétrie, il est facile de s'apercevoir que ceux qui ont beaucoup employé ce corps n'en sont pas entièrement satisfaits, en raison de la difficulté qu'il y a à obtenir aisément un acide scientifiquement normal.

Le besoin d'un acide étalon s'est impérieusement fait sentir le jour où l'on a appliqué l'alcalimétrie au dosage de l'azote, et l'on n'a malheureusement pas pu adopter l'acide oxalique, d'un emploi si commode, parce qu'il n'est pas d'une fixité absolue en dissolution.

Si je propose de prendre l'acide borique comme acide étalon, c'est que tous les chimistes admettront avec moi, que ce corps peut être obtenu à l'état de pureté parfaite par cristallisation, et sous une forme normale absolue, en chassant son eau de cristallisation par fusion dans le platine.

Si j'insiste sur l'avantage qu'il y aurait à adopter définitivement l'acide borique, avec lequel, par exemple, il sera si facile de titrer de l'acide sulfurique vraiment normal, c'est que j'ai réussi à trouver la réaction colorée de l'acide borique, réaction bien plus nette, bien plus sensible que celle du tournesol, et qui présente l'avantage de la fixité dans les changements de teinte; de plus, cette réaction s'applique également bien à tous les acides.

Le réactif que je propose n'est autre chose que l'hématine ou hématoxyline, la matière colorante du bois de campêche. Pour se servir de cette substance, il faut la dissoudre dans l'eau au moment de s'en servir, la dissolution ainsi préparée peut servir toute une journée, mais doit ensuite être rejetée.

On emploie de l'hématine en poudre du commerce; on en jette quelques grains dans de l'eau distillée, et en quelques secondes le réactif coloré est prêt pour l'emploi.

Avec l'hématoxyline, la distinction entre acides forts et acides faibles disparaît complètement, et l'acide borique fait virer la teinte de ce corps, avec autant d'énergie que l'acide sulfurique. Quelques gouttes d'une solution faible d'hématine donnent avec un liquide acide quelconque une teinte jaune clair d'une netteté parfaite, et de ton identique, pour tous les acides. Avec les alcalis la teinte jaune vise nettement au pourpre, sans transition,

et la teinte pourpre conservera de la fixité pendant un temps relativement fort long. On n'observe jamais ces oscillations qui rendent l'emploi du tournesol désagréable par l'incertitude dans laquelle l'observateur se trouve souvent placé.

Ce qui donne, en outre, à l'hématine une haute importance en alcalimétrie, c'est que ce corps constitue un des réactifs les plus délicats de l'ammoniaque ; d'après mes observations qui sont fort nombreuses, il serait plus précieux encore que le réactif Nessler. Il suffit qu'il existe des traces d'ammoniaque dans une liqueur, pour qu'au moment de la saturation de la liqueur acide par un alcali la teinte jaune de l'hématine vire au violet tendre. Cette dernière teinte est due à de l'hématine qui se forme instantanément. La teinte violette due à l'ammoniaque est beaucoup plus fixe que la teinte pourpre due aux autres alcalis.

Dans les dosages d'azote par l'alcalimétrie, cette réaction prend une importance énorme, parce qu'en même temps qu'on dose l'ammoniaque, on s'assure qualitativement que cette base existe réellement dans la liqueur essayée. En effet, si l'acide normal employé est en partie saturé par projection accidentelle de l'alcali employé pour chasser l'ammoniaque, et si en même temps il n'existe pas traces d'ammoniaque dans la matière étudiée, la liqueur virera au pourpre avec l'alcali normal, de telle sorte que si d'une part, la burette indique saturation partielle de l'acide normal par un alcali, d'autre part l'hématine dit avec netteté que cet alcali n'est pas de l'ammoniaque ; et qu'il n'existait pas traces d'azote. D'un autre côté, des traces d'azote ou d'ammoniaque que la burette n'indiquerait qu'avec une certaine incertitude, sont accusées nettement par la teinte violet tendre caractéristique que prend la liqueur au moment de la saturation. J'ai pu appliquer ces intéressantes observations à des recherches assez importantes qui feront l'objet d'un mémoire spécial.

Il serait important de trouver un alcali normal moins susceptible d'altération que la potasse et la soude ; *a priori*, je serais tenté de recommander l'emploi de la lithine.

Préparation du réactif nitro-molybdique au maximum de concentration ; par M. Antony GUYARD.

Puisqu'en raison de la constitution même de l'acide phosphomolybdique il faut une très grande quantité de réactif nitro-molybdique pour opérer la précipitation de petites quantités d'ar

phosphorique, on conçoit qu'il y ait avantage à obtenir le réactif au maximum de concentration.

J'ai réussi à obtenir une semblable dissolution, par le procédé suivant qui a l'avantage d'être en même temps le plus commode, pour la préparation de la liqueur molybdique, qui ne laisse pas que d'être toujours un peu délicate à préparer.

On dissout dans un grand verre du molybdate d'ammoniaque, en poudre ou en cristaux jusqu'à refus. On reconnaît que ce point est atteint, quand des cristaux se forment sur les parois du verre à la partie supérieure du liquide, et qu'ils refusent de se dissoudre par l'agitation. La liqueur ainsi obtenue est fortement *acide* au tournesol.

On introduit ensuite, dans des verres plus petits 15 à 20 centimètres cubes d'un acide azotique formé de : acide azotique concentré une partie, eau une partie, en volumes; puis l'on verse peu à peu, en remuant constamment, le molybdate d'ammoniaque, dans l'acide, jusqu'à ce que le précipité blanc qui se forme et se redissout, persiste en rendant la liqueur légèrement laiteuse. On éclaircit cette liqueur avec une goutte d'acide azotique, et on la laisse refroidir complètement. Dans cette opération, on aura obtenu dans chaque verre, de 125 à 150 centimètres cubes de liqueur nitro-molybdique au maximum de concentration.

On ne doit pas chercher à préparer une plus grande quantité de réactif dans un même verre, car il suffit que le liquide atteigne une température qui n'est pas bien élevée, ou qu'il s'échauffe un peu trop en un de ses points, pour que l'acide molybdique se précipite en presque totalité, et que la liqueur se prenne en masse. Il est ensuite très difficile de redissoudre l'acide précipité et l'on n'y arrive que dans des dissolutions très étendues. Au contraire, lorsque le réactif au maximum de concentration a été une fois refroidi, on peut élever sa température jusqu'à 70° et 100° sans qu'il se forme de précipité. Il ne se forme un petit dépôt d'acide molybdique adhérent au verre que lorsque l'on pousse jusqu'à l'ébullition, ainsi qu'on l'observe avec la plupart des réactifs molybdiques.

L'opération précédemment décrite est répétée dans 5 à 6 verres, et lorsque chacune des préparations partielles est refroidie, on peut les mélanger impunément, et conserver le réactif pour l'usage.

On ne peut pas renverser le mode préparatoire indiqué plus

haut, c'est-à-dire verser l'acide nitrique dans le molybdate, car dans ce cas, l'acide molybdique se précipite infailliblement, et le redissoudre est une opération pénible qui exige des liqueurs étendues. Il semble donc qu'il n'y ait qu'un moyen d'obtenir le réactif nitro-molybdique au maximum de concentration, c'est celui que j'ai indiqué. Cependant, si l'on fait la préparation dans une capsule flottant sur une grande quantité d'eau froide ou glacée, on assure encore le succès de l'opération, et l'on peut obtenir en une seule fois des quantités beaucoup plus grandes de réactif.

Quand on fait la préparation comme je l'ai indiquée, on s'aperçoit bientôt que le réactif nitro-molybdique est un mélange de nitrate d'ammoniaque et d'un acide nitro-molybdique renfermant si peu d'acide nitrique, et tant d'acide molybdique, que la constitution de ce corps est à n'en pas douter, tout à fait semblable à celle de son congénère l'acide phospho-molybdique, ce qui, étant données les analogies de l'azote et du phosphore, n'a rien que de fort naturel.

Réclamation de MM. Camille Vincent et Delachanal à propos d'un procédé de préparation du sulfocarbonate
publié par M. SESTINI.

On trouve dans les numéros 6 et 7 (5 octobre 1883) du *Bulletin de la Société chimique*, une note intitulée : *Sur la préparation de sulfocarbonate pour la destruction du Phylloxera*, par M. SESTINI.

Dans cette note, qui est un extrait de la *Gazzetta chimica italiana*, t. 19, p. 476, M. Sestini propose, pour préparer les sulfocarbonates, de chauffer dans un appareil à reflux un mélange de sulfure de carbone, de carbonate de potasse, de chaux et d'eau, à 60°.

Or, nous avons pris nous-mêmes un brevet français n° 141460, sur le même procédé, à la date du 3 mars 1881, dans lequel nous relevons les phrases suivantes, qui se rapportent plus spécialement au procédé publié par le chimiste italien :

« Lorsqu'on chauffe ou qu'on abandonne longtemps en présence un mélange d'un alcali ou d'une terre alcaline avec du
« sulfure de carbone et de l'eau, il se produit un mélange de
« carbonate et de sulfocarbonate des bases employées.

« Ce procédé nous permettra donc de préparer :

« 1° Un mélange de carbonate et de sulfocarbonates solubles, en employant la potasse ou la soude ;

« 2° Un mélange de carbonate de chaux, de baryte ou de strontiane insoluble et de sulfocarbonate de potasse ou de soude soluble, en employant deux équivalents d'alcalis pour un de terre alcaline.

« Nous donnons comme exemple le cas de la potasse et de la chaux. — Le carbonate insoluble peut alors être laissé dans le produit fabriqué, ou retiré par les moyens ordinaires.

« 3° Un mélange de sulfocarbonate et de carbonate insolubles ou presque insolubles, en employant la baryte ;

« 4° Un mélange de carbonate insoluble et de sulfocarbonate soluble, en employant la chaux ou la strontiane, et dans ce cas, comme dans les précédents, on pourra séparer ou non les produits solubles et insolubles. »

Nous avons, comme on le voit, dès 1881, c'est-à-dire bien avant M. Sestini, préparé des sulfocarbonates par le procédé qu'il indique comme nouveau, et que nous avons étudié à un point de vue beaucoup plus général.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur une simplification de la méthode de V. Meyer pour les densités de vapeur ; par M. H. SCHWARZ (1).

L'auteur dispose sur une grille à analyses, une rigole en tôle, munie d'un couvercle ; la rigole est fermée à ses deux extrémités, mais la face antérieure est percée d'une ouverture pouvant laisser passer un tube à analyse ; celui-ci repose sur un lit d'amiante. Le tube est fermé à l'une des extrémités et ouvert à l'autre, où s'adapte un tube de dégagement qui conduit le gaz expulsé dans un tube gradué. C'est dans le tube à analyse, qui émerge de la grille de 10 centimètres environ, qu'on introduit la substance à réduire en vapeur. La substance pesée est placée dans une nacelle qu'on dispose dans la partie extérieure du tube.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 161.

On chauffe celui-ci avec tout ou partie des becs de gaz, et quand la température est devenue constante, ce que l'on constate par l'arrêt du dégagement d'air produit par la dilatation, on soulève la partie antérieure à la grille, de 20 à 30 centimètres, et on conserve cette inclinaison; en outre, par de petits chocs, on fait glisser la nacelle jusqu'au fond du tube. La vapeur émise par la substance expulse l'air (ou l'azote, si l'on opère dans une atmosphère de ce gaz), qui se rend dans le tube gradué. Cette dernière partie de l'opération dure 1 à 2 minutes.

L'auteur justifie par une série d'exemples l'application de sa méthode. Son appareil offre sur celui de M. V. Meyer l'avantage d'être beaucoup moins fragile et d'un nettoyage beaucoup plus facile.

ED. W.

CHIMIE MINÉRALE.

Action de l'ammoniaque sur l'azotate d'argent ;
par M. A. REYCHLER (1).

On a décrit jusqu'à présent les combinaisons

$AzO^3Ag.3AzH^3$ (H. Rose) et $AzO^3Ag.2AzH^3$ (Mitscherlich, etc.)

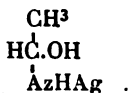
L'auteur en fait connaître une troisième, l'*azotate d'argentammonium* $AzO^3.AzH^3Ag$.

Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution acide d'azotate d'argent, la liqueur reste toujours liquide; mais si la solution est neutre, les premières gouttes d'ammoniaque occasionnent un faible précipité blanc, qui brunit rapidement; le précipité ne renferme jamais qu'environ les 6,7 0/0 de l'argent total, même lorsqu'on a ajouté 1 molécule AzH^3 par 1 molécule AzO^3Ag . La liqueur filtrée ne perd pas d'ammoniaque par la concentration et laisse déposer une petite quantité seulement d'un dépôt brun, ainsi qu'un miroir métallique. La solution concentrée fortement (jusqu'à une densité égale à 3 environ) se prend par le refroidissement en un magma d'aiguilles incolores qu'on peut laver à l'alcool et à l'éther, puis sécher à basse température. Ces cristaux sont décomposés par l'eau; ils sont solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther qui les sépare de leur solution alcoolique. Leur composition est exprimée par la formule AzO^3AzH^3Ag .

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 990.

Lorsqu'on soumet à la dialyse une solution un peu concentrée d'azotate d'argentammonium, il se produit à la surface extérieure de la membrane des aiguilles blanches qui, lavées à l'alcool et à l'éther, renferment 77 0/0 d'argent; l'hydrate d'argentammonium $\text{AzH}^3\text{Ag.HO}$ en exige 76,06 0/0.

L'azotate d'argentammonium donne avec l'aldéhyde, un précipité cristallin blanc, soluble dans l'eau et dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther, noircissant à la lumière et décomposable au-dessous de 100° . Sa teneur en argent (64,35 0/0), correspond à la formule

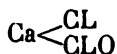


Une solution, renfermant 2 AzH^3 par AzO^3Ag , donne avec l'aldéhyde des cristaux d'*azotate d'éthylidénargentimide*, combinaison décrite par MM. Liebermann et G. Goldschmidt.

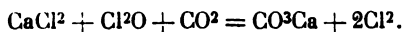
ED. W.

Sur le chlorure de chaux et les composés analogues ;
par MM. G. LUNGE et P. NAEF (1).

Les recherches de MM. Lunge et Schaeppi (t. 35, p. 547) tendent à établir que la formule du chlorure de chaux est bien celle proposée par M. Odling, soit



Un des principaux arguments en faveur de cette formule est tiré de la facilité avec laquelle l'acide carbonique déplace la presque totalité du chlore de chlorure de chaux. Dans un travail récent (t. 39, p. 291), M. Kraut, qui admet que le chlorure de chaux renferme du chlorure et de l'hypochlorite de calcium libre explique cette dernière réaction en admettant que l'acide hypochloreux, d'abord mis en liberté en présence de CO^2 , réagit ensuite sur le chlorure de calcium.

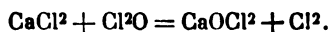


En outre, M. Kraut a obtenu avec la lithine, un chlorure analogue au chlorure de chaux; or, comme la lithine est monoato-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 840.

nique, il ne saurait former une combinaison double, semblable à Cl-Ca-ClO , ce qui infirme cette formule elle-même.

La première objection de M. Kraut n'est pas concluante, car ce savant a opéré sur du chlorure de calcium *basique* Cl-Ca-OH , qui doit précisément, par l'action de HClO , donner le composé Cl-Ca-OC , qui est ensuite décomposé par CO^2 . Les auteurs ont directement constaté la formation du chlorure de chaux par l'action de l'acide hypochloreux sur le chlorure de calcium. Avec le chlorure *neutre* lui-même, à la température ordinaire, on observe la transformation de 25 centièmes, d'après l'équation :



L'examen des gaz dégagés par CO^2 montre qu'ils ne renferment qu'une trace d'acide hypochloreux à côté du chlore libre ; si le chlorure de chaux était un mélange, la quantité d'acide hypochloreux serait évidemment supérieure, une partie de chlorure de calcium devant échapper à la seconde phase de la réaction.

Quant à l'argument tiré de l'existence d'un chlorure de lithine, les auteurs font remarquer entre autres que ce chlorure est loin d'être analogue au chlorure de chaux, car l'acide carbonique est sans action sur lui à la température ordinaire ; à chaud, il ne se dégage que fort peu de chlore, ou plutôt d'acide hypochloreux, mais un peu d'oxygène, en même temps qu'il y a production de chlorate.

La *strontiane* donne aisément un chlorure semblable au chlorure de chaux, mais on n'obtient que difficilement un *chlorure de baryte*.

Les auteurs concluent en maintenant la formule assignée par Odling au chlorure de chaux (1).

ED. W.

Sur le sel gemme bleu ; par MM. B. WITTJEN et H. PRECHT (2).

On rencontre à Stassfurt des échantillons de sel gemme colorés en bleu. Cette coloration forme tantôt des espèces de nuages dans la masse saline, tantôt des bandes ou des stries qui alors sont dirigées suivant les faces de l'octaèdre ou de l'hexaèdre et qui ne s'aperçoivent que lorsqu'on oriente convenablement le cristal. La solution de ces cristaux bleus est parfaitement inco-

(1) On trouvera le mémoire in-extenso, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 219 p. 129-161.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 1454.

lore et aucun dissolvant ne leur enlève de matière colorante. L'action du chlore est sans influence sur la couleur bleue, qui ne peut pas par conséquent être attribuée à un sous-chlorure de sodium ou à un composé sulfuré. Une température de 280° fait disparaître la couleur bleue, sans perte de poids notable (2^{me} pour 10^{es}). Enfin, le sel pulvérisé est parfaitement blanc. Tout cela conduit les auteurs à admettre que la coloration bleue est due à un phénomène optique.

Les échantillons bleus sont remplis de petites cavités renfermant des gaz que les auteurs ont recueillis et analysés. Un échantillon de 90 grammes fortement coloré, n'a donné que 2 milligrammes CH_4 et 0^{me} 17 d'hydrogène. Ils n'ont pu constater d'ozone.

Sur le chlorhydrate de chlorure d'or; par M. J. THOMSON (1).

Ce sel renferme, d'après l'auteur, 4 molécules H^2O , tandis que M. Schottlaender lui a assigné récemment seulement $3\text{H}^2\text{O}$. De nouvelles déterminations ont fait voir que les cristaux renferment bien $4\text{H}^2\text{O}$, mais qu'ils perdent facilement 1 molécule d'eau au contact de l'air.

ED. W.

Sur le sulfure de cuivre colloïdal; par M. W. SPRING (2).

Lorsqu'on précipite entièrement par l'hydrogène sulfuré une solution étendue de sulfate de cuivre dans l'ammoniaque et qu'on lave le sulfure pendant plusieurs semaines avec une solution d'hydrogène sulfuré, le sulfure se dissout peu à peu et l'on obtient une solution limpide noire, avec une faible fluorescence verte. Cette solution n'est pas altérée par l'ébullition; évaporée au bain-marie, elle laisse un vernis noir de sulfure. Les solutions salines la coagulent instantanément. Une fois séché, le sulfure de cuivre ne produit pas une semblable solution.

On obtient de même des solutions colloïdales, après un lavage à fond, de peroxyde de manganèse (obtenu par l'hydrate manganoux et l'acide hypochloreux), de sulfure d'étain, d'acide stannique, d'oxyde d'antimoine.

Dans une note postérieure (3), M. L.-T. Wright rappelle qu'il a déjà fait connaître l'état colloïdal du sulfure de cuivre et du sulfure de fer (4).

ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 1585.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 1142.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 1448.

(4) *Journal of chemical Society*, t. 43, p. 163.

Sur le carbonate de potassium ; par M. F.-A. FLÜCKIGER (1).

L'auteur rappelle qu'en 1856 déjà, il a fait connaître un sesqui-carbonate de potassium qui s'était déposé en efflorescences sur un vase contenant de la potasse brute. Il se présentait en aiguilles blanches, inaltérables à l'air, solubles dans 3 parties d'eau. La solution, exempte de chlore et d'acide sulfurique ne précipitait pas le sulfate de magnésium. Leur composition est représentée par la formule



L'auteur n'a pas pu reproduire ce carbonate à volonté.

ED. W.

Sur les différentes modifications du bromure et du chlorure d'argent ; par M. H.-W. VOGEL (2).

Il existe, d'après M. Stas, six modifications du bromure d'argent : 2 modifications *floconneuses*, 2 *pulvérulentes*, blanche et jaune, la modification *grenue* et la modification *cristalline* ou *fondue*. La modification *grenue*, obtenue avec des solutions très étendues et à l'ébullition, ou par le contact prolongé des autres modifications amorphes avec l'eau, est remarquable par son extrême sensibilité à la lumière. Monckhoven n'admet que 2 modifications ; la *blanche*, obtenue par précipitation à froid en présence de la gélatine ou du collodion, et la *verte*, obtenue à chaud, par une digestion prolongée ou par l'action de l'ammoniaque. Abney y ajoute une troisième modification, produite dans certaines circonstances dans le collodion, et se distinguant par sa sensibilité pour les rayons ultra-rouges.

L'auteur distingue deux modifications : celle obtenue avec une solution gélatineuse de bromure de potassium ; l'autre, avec une solution de collodion ; la première solution est *aq ueuse* ; la seconde *alcoolique*. La première est sensible pour les rayons bleus ($\lambda = 450$) ; la seconde, pour l'indigo ($\lambda = 438-440$). Les circonstances de la précipitation, température, excès d'un des précipitants, etc., sont sans influence, ainsi que la présence ou non de la gélatine ou du collodion. La modification sensible à l'indigo, doit être obtenue au sein de l'alcool presque absolu (96°) ; une

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 10, p. 1143.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 10, p. 1170 à 1179.

solution dans l'alcool aqueux fournit la modification sensible au bleu.

Les modifications ci-dessus, indépendantes de celles admises par les autres auteurs, ne se distinguent pas seulement par leur impressionnabilité pour des radiations différentes, mais aussi par d'autres caractères.

La modification alcoolique ne s'émulsionne pas du tout dans une solution de gélatine, ce qui a très facilement lieu avec la modification aqueuse. L'inverse a lieu dans le collodion. Au reste, pour les usages photographiques, la précipitation doit toujours avoir lieu en présence de la gélatine ou du collodion.

La modification sensible au bleu est beaucoup plus difficile à réduire à l'état métallique que l'autre.

Les deux modifications ne sont pas impressionnées de la même manière par les agents sensibilisateurs et par les agents révélateurs, etc.

Le chlorure d'argent présente des modifications correspondantes. Le chlorure d'argent à la gélatine présente le maximum de sensibilité pour les radiations $H^{\gamma}H^{\delta}$; le chlorure au collodion, pour les radiations situées entre G et H ($\lambda = 410$).

Quant aux détails contenus dans ce mémoire, très intéressant au point de vue photographique, nous devons renvoyer le lecteur à l'original.

Sur la décomposition de l'eau par les métalloïdes ;

par MM. C.-Z. CROSS et A.-F. HIGGIN (1).

Suivant certains chimistes (A. Girard, Geitner), le soufre décompose l'eau à l'ébullition; cette réaction a été niée par d'autres (Gélis, Cossa); les recherches de l'auteur viennent la confirmer.

Lorsqu'on distille de l'eau avec de la fleur de soufre, l'eau distillée entraîne du soufre et il se forme des traces de $H^{\delta}S$; la nature du soufre est sans influence sur le phénomène. Si l'on examine l'eau distillée, on remarque qu'elle offre la réaction des acides thioniques, formés aux dépens des produits de décomposition de l'eau par le soufre : $2H^{\delta}O + 3S = 2H^{\delta}S + SO^{\delta}$.

La fleur de soufre dans cette réaction perd sa couleur jaune et devient totalement soluble dans le sulfure de carbone. Quant au soufre en suspension dans l'eau distillée, c'est du soufre amorphe, insoluble dans CS^{δ} . Sa distillation n'est qu'apparente; elle est, comme on l'a vu, le résultat d'une réaction secondaire.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 1195.

Sulfure d'arsenic. On sait que le sulfure se dissout par une ébullition prolongée avec production de H^3S et de As^3O^3 ; mais la réaction doit être plus complexe. Si l'on fait bouillir 1 molécule As^3S^3 avec 1 molécule As^3O^3 , les deux corps se dissolvent; mais cette dissolution qui, au début, s'effectue facilement, n'est terminée qu'après une ébullition prolongée. En évaporant la solution obtenue, il reste une masse cristalline, jaune pâle, constituant une nouvelle combinaison oxysulfurée de l'arsenic. Les auteurs poursuivent l'étude de cette réaction. ED. W.

Action de la chaleur sur le bromosulfure de carbone $C^2S^2Br^4$ et sur la formation d'une matière colorante particulière; par MM. C. HELL et Fr. URECH (1).

Lorsqu'on chauffe le bromosulfure $C^2S^2Br^4$ au-dessus de son point de fusion, il distille vers 180° un liquide brun et il reste une masse pulvérulente d'un bleu foncé. Le liquide brun renfermant du brome libre, du bromure de soufre et du bromosulfure non décomposé, fournit une petite quantité de corps bleu lorsqu'on le distille de nouveau.

Si l'on ne pousse pas la dissolution jusqu'à siccité on peut enlever par l'éther, au résidu, du tétra-bromure de carbone; quant au corps bleu, il est à peu près insoluble dans l'éther, ainsi que dans l'eau et dans l'alcool; mais il se dissout aisément dans SO^4H^2 concentré et dans le phénol avec une couleur bleu foncé, qui vire au rouge brun par l'action du zinc. L'aniline le dissout avec une couleur brune, mais en le modifiant. L'eau le précipite de nouveau de sa solution sulfurique; l'éther, de sa solution dans le phénol. La substance, purifiée de cette manière et séchée à 100° , a pour composition $C^2Br^4S^4 + 2H^2O$ ou $+ 3H^2O$. La décomposition du bromosulfure primitif par la chaleur peut être exprimée par l'équation :



Quant à la constitution du corps bleu, il est encore difficile de se prononcer; il est probable qu'il appartient à la série aromatique.

ED. W.

Nouvelles observations sur les bromosulfures de carbone; par MM. C. HELL et Fr. URECH (2).

Dans l'action du brome en présence de l'eau sur le bromosul-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 1144.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 1147.

fure de carbone $C^2S^3Br^6$, les deux tiers seulement du soufre sont transformés en acide sulfurique. L'expérience faite en vase clos, montre que la cause de ce fait réside dans la formation d'oxysulfure de carbone, qui exerce une grande pression dans les tubes; son existence est rendue possible par la saturation de l'eau par l'acide bromhydrique.

Les auteurs ont montré antérieurement qu'en distillant après quelque temps un mélange de CS^2 et de brome, on obtient une huile brune, qui renferme CS^2Br^1 et qui se transforme ultérieurement en $C^2S^3Br^6$, en perdant SBr^2 ; ce dédoublement s'effectue par l'action de l'eau, ou plus facilement par l'addition d'alcool à la solution éthérée.

Le composé $C^2S^3Br^6$ est peu soluble dans l'alcool bouillant (5,5 0/0), une ébullition prolongée paraît le modifier. A 120° , l'alcool le décompose: il y a formation notamment de mercaptan. Le bromosulfure $C^2S^3Br^6$ agit à 100° sur le phénol (mais non sur son éther méthylique, l'anisol), en donnant un liquide rouge foncé. Enfin, le bromosulfure peut cristalliser dans l'acide sulfurique concentré chaud.

ED. W.

Sur les sels doubles basiques; par M. H. KLINGER (1).

L'auteur a cherché à obtenir des sels basiques complexes, par exemple en traitant le nitrate de plomb par l'oxyde de cadmium, ou, inversement le nitrate de cadmium par l'oxyde de plomb; mais, dans les deux cas, il s'est formé du sous-nitrate de plomb $Pb\left<\begin{smallmatrix}HO\\AzO_3\end{smallmatrix}\right>$. Dans le second cas, la solution, après avoir laissé déposer le sel basique de plomb, a fourni en outre le *nitrate basique de cadmium*, $Cd\left<\begin{smallmatrix}OH\\AzO_3\end{smallmatrix}\right>.H^2O$. Ce sel forme de petites tables rhombiques, à reflets irisés.

Une solution concentrée et froide de chlorure de calcium dissout abondamment l'oxyde de mercure; mais il ne se dépose à la longue qu'une faible quantité d'une poudre cristalline blanche. Si à cette solution on ajoute de l'eau, ou si l'on part immédiatement d'une solution étendue de $CaCl^2$, on obtient de petites tables incolores, du sel basique $CaCl^2.2HgO + 4H^2O$. Ce sel perd $2H^2O$ à 110° et ne devient anhydre que vers 180° . L'eau le décompose.

ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 10, p. 997.

**Sur un nouvel oxyde de tellure ; par MM. Edw. DIVERS
et M. SHIMOSE (1).**

Lorsqu'on chauffe dans le vide la combinaison formée par le tellure avec l'anhydride sulfurique, on le dédouble en SO^2 et un oxyde de tellure TeO . Cette décomposition commence à 180° , mais n'est pas encore complète à 230° . Une température plus élevée décompose l'oxyde de tellure en tellure libre et anhydride tellureux.

Cet oxyde de tellure est noir et ressemble à du liège calciné ; pour le purifier, on le lave avec une solution faible de carbonate sodique. Il ne renferme que fort peu de tellure libre. Il paraît se former aussi dans l'action de l'eau sur l'oxysulfure de tellure ; car le produit lavé avec du carbonate de sodium, fournit du dichlorure de tellure lorsqu'on le traite par HCl . Néanmoins, ce dichlorure ne fournit pas l'oxyde correspondant par l'action de l'eau, mais du tellure et de l'acide tellureux.

L'oxyde TeO est inaltérable à l'air sec. Chauffé dans le vide, il se dédouble en TeO^2 et tellure ; chauffé à l'air, il se convertit en TeO^2 . Les alcalis caustiques bouillants produisent le même dédoublement, mais lentement. Les acides, même étendus et froids le dédoublent très aisément. L'anhydride sulfurique fondu est sans action. L'acide sulfurique concentré le dissout avec une couleur rouge, mais abandonne bientôt des cristaux de sulfate de tellure SO^4Te . Le gaz HCl est absorbé par TeO en formant un liquide brun noir, donnant un sublimé vert foncé de TeCl^2 . Les auteurs se sont assurés qu'un mélange intime de tellure et de TeO^2 ne se comporte pas comme l'oxyde ci-dessus. ED. W.

**Sur l'oxysulfure de tellure ; par MM. Edw. DIVERS
et M. SHIMOSE (2).**

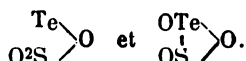
Les auteurs ont retiré le tellure des boues de condensation d'une fabrique d'acide sulfurique d'Osaka (Japon). Il a été précipité de la partie liquide, avec un peu de sélénium, par l'hydrogène sulfuré. Le produit a été dissous dans l'eau régale, précipité de nouveau par SO^2 , puis fondu avec du cyanure de potassium. La masse fondue a ensuite été traitée par l'eau, et la solution limpide obtenue, par un courant d'air. Le précipité a enfin été lavé, séché et distillé dans un courant d'hydrogène.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 1004.

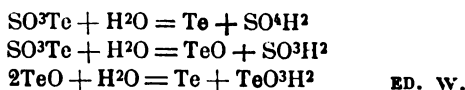
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 1002.

Pour obtenir l'oxysulfure de tellure, les auteurs ont scellé dans un tube en vert fort, partagé en ampoules, du tellure pur et de l'anhydride sulfurique pur; celui-ci, après avoir été fondu, a été versé sur le tellure. La réaction s'établit lentement et avec élévation de température. Le tellure pulvérulent est converti en une masse volumineuse, d'un rouge foncé. L'excès d'anhydride sulfurique a été chassé ensuite en chauffant le produit à 35° dans le vide. L'oxysulfure ainsi obtenu est amorphe, poreux, et se ramollit à 30°, sans fondre, il est semblable à celui décrit récemment par M. R. Weber, mais beaucoup plus stable. Il a pour composition SO^3Te , mais l'analyse y accuse généralement un excès de SO^3 .

Oxysulfure β . Lorsqu'on chauffe l'oxysulfure précédent vers 90°, il devient rouge brun clair; à 130°, il s'agglutine et redevient plus foncé; à 180°, il perd SO^3 et laisse à 230° un résidu de protoxyde de tellure. Le produit brun clair obtenu à 90° présente la même composition que l'oxysulfure SO^3Te ; il paraît constituer une modification spéciale. Ces deux modifications sont peut-être exprimées par les formules



La modification brune, comme la jaune, sont décomposées par l'eau, d'après les équations :



Sur une nouvelle réaction de combinaisons du tellure;
par MM. Edw. DIVERS et SHIMOSE (1).

L'acide sulfurique ne dissout qu'en petite quantité l'anhydride tellureux ou son sulfate; si l'on introduit une partie de la solution, qui est incolore, dans un appareil à hydrogène et qu'on fasse passer le gaz qui renferme alors de l'hydrogène tellure dans le reste de la solution sulfurique, celle-ci se colore en rouge par suite de la formation d'oxysulfure de tellure, d'après l'équation :



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 1014.

Si l'hydrogène telluré est en excès, la coloration rouge disparaît et l'on obtient un précipité brun ou noir, en partie cristallin, que les auteurs pensent être un portellurure d'hydrogène.

L'hydrogène renfermant AzH^3 , PH^3 , ou SeH^3 , produit dans une solution sulfurique d'acide tellureux, les mêmes phénomènes que l'hydrogène telluré.

ED. W.

Sur l'excitation du pouvoir oxydant de l'oxygène par l'hydrogène naissant; par M. F. HOPPE-SEYLER (1).

On connaît les faits de ce genre, ainsi que la théorie par laquelle on a cherché à les expliquer (t. 34, p. 462); on rappelle aussi que M. Traube a constaté dans ces réactions la formation d'eau oxygénée, et que, rejetant cette théorie, il a attribué à ce corps les oxydations observées (t. 37, p. 496). Dans le mémoire actuel, l'auteur revient sur ces questions et montre que l'explication de M. Traube ne saurait suffire, puisque l'eau oxygénée n'offre aucune des réactions oxydantes de la lame de palladium chargée d'hydrogène mise en présence d'oxygène. Il ne bleuit pas l'iodure de potassium amidonné, ne détruit pas l'indigo, ne transforme pas l'oxyhémoglobine en méthémoglobine, n'oxyde pas l'ammoniaque à l'état d'azotite. Toutes ces oxydations ne sont pas accomplies par l'eau oxygénée, même en présence d'une lame de palladium préalablement chauffée au rouge, ni par l'air et le palladium préalablement rougi. La présence de l'hydruure de palladium est nécessaire, et l'auteur est d'avis que la théorie qu'il a proposée reste debout, même après le fait de la formation d'eau oxygénée découvert par M. Traube.

Il ajoute que le noir de rhodium, préparé d'après le procédé de MM. Deville et Debray, par la réduction du chlororhodate de sodium par l'acide formique, provoque des réactions semblables à celles du palladium chargé d'hydrogène; MM. Deville et Debray ont montré que ce noir de rhodium a le pouvoir de décomposer l'acide formique en gaz carbonique et hydrogène; si l'on fait intervenir en même temps de l'oxygène, ce mélange peut oxyder l'iodure de potassium ou l'indigo. Or nul doute que ce noir de rhodium retient de l'hydrogène occlus. L'ammoniaque résiste à l'oxydation, par la raison qu'elle fait perdre au rhodium la propriété de décomposer l'acide formique. Le noir de rhodium n'agit pas non plus sur le lactate de calcium, la glycérine ou la glucose.

A. H.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1893, t. 10, p. 117.

Sur l'oxydation de l'oxyde de carbone par le palladium hydrogéné et l'oxygène, et sur l'oxygène rendu actif par le palladium, par M. M. TRAUBE (1).

Tout d'abord l'auteur a répété et pleinement confirmé les expériences de M. Baumann sur la transformation de l'oxyde de carbone en acide carbonique par le palladium chargé d'hydrogène, l'oxygène et l'eau; et tout en confirmant aussi les faits consignés par lui dans des notes préliminaires (t. 39, p. 210 et p. 447), il rejette néanmoins la théorie proposée pour expliquer cette oxydation. Il est d'avis que ce n'est pas l'un des atomes d'oxygène de la molécule diatomique (O. O) devenu libre par suite de la combinaison de l'autre atome avec deux atomes d'hydrogène, oxygène *naissant* et par conséquent plus actif, qui est la cause de ces oxydations. En effet, on sait d'après Remsen que l'ozone n'oxyde pas l'oxyde de carbone, ni à froid, ni vers 300°, température vers laquelle sa molécule condensée (O³) se décompose et donne lieu passagèrement à la formation d'oxygène atomique (O). D'autre part, la transformation de CO en CO² peut être effectuée par l'oxygène en présence du palladium chauffé préalablement au rouge et privé d'hydrogène. Dans ce cas encore, il se forme de l'eau oxygénée.

L'auteur conclut de ce fait que le palladium peut *exciter* énergiquement les propriétés oxydantes de l'oxygène, sans que cependant il s'oxyde lui-même, ou soit *autoxydable*, comme dit l'auteur; il émet l'opinion qu'il en est de même de tous les *excitants* de l'oxygène (métaux du groupe du platine, oxyde de cuivre dans certaines solutions, alcalis); tandis que les matières autoxydables (zinc, sels ferreux, etc.) n'augmentent pas le pouvoir oxydant de l'oxygène.

L'auteur nous paraît s'avancer beaucoup trop sur un terrain insuffisamment exploré. Dans tous les cas, il est obligé de reconnaître que le cas du phosphore fait exception à ses règles, de même que les nombreuses matières organiques qui absorbent l'oxygène et le rendent en partie actif; mais ici, une énergie étrangère, la lumière, doit intervenir, et ces réactions ne sont pas entièrement comparables avec les précédentes.

A. H.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 123.

Réactions de l'hydrogène naissant en présence du gaz oxygène; par M. M. TRAUBE (1).

Dans ce mémoire qui est une réplique à la note de M. Hoppe-Seyler que l'on a lue plus haut, l'auteur cherche à réfuter les arguments que ce savant a opposés à sa manière de voir, et il persiste à considérer l'eau oxygénée formée dans toutes ces réactions comme la cause déterminante des oxydations observées. Voici, du reste, en quels termes il formule ses conclusions : le palladium hydrogéné n'émet pas d'hydrogène naissant, l'hydrogène naissant n'active pas l'oxygène, et les tissus vivants ne dégagent pas d'oxygène; l'action oxydante du palladium chargé d'hydrogène est due à la formation d'eau oxygénée, qui, en partie directement, en partie avec le concours du métal palladium, accomplit des oxydations.

Ajoutons encore que l'auteur n'envisage pas l'eau oxygénée comme un produit d'oxydation de l'eau, mais bien comme une combinaison de l'oxygène moléculaire (O^2) avec deux atomes d'hydrogène.

Il se fonde surtout sur les nombreux modes de formation de ce corps dans des réactions réductrices lorsque l'oxygène a libre accès, et fait remarquer que, dans l'électrolyse de l'eau, l'eau oxygénée ne se montre qu'au pôle négatif par l'union de l'hydrogène naissant avec l'oxygène passif dissous dans l'eau. Il croit qu'à l'heure actuelle aucun fait probant ne peut être cité à l'appui de cette hypothèse que, dans certaines réactions oxydantes, le molécule diatomique de l'oxygène se scinde et donne lieu à la formation passagère d'oxygène atomique.

A. H.

CHIMIE ORGANIQUE.

**Sur l'éther phtalylacéto-acétique; par MM. Em. FISCHER
et Herm. KOCH (2).**

Le chlorure de phtalyle agit vivement sur l'éther sodacétique, suivant l'équation :



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1883, t. 16, p. 1201 à 1208.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 651.

L'opération doit être faite en présence d'éther; on l'achève par une ébullition au cohobateur. L'éther phtalylacéto-acétique se sépare en même temps que le chlorure de sodium de la solution étherée; on le purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. Il cristallise en prismes incolores, fusibles à 124° . L'acide sulfurique étendu et bouillant le dédouble complètement. L'acide concentré le dissout, et si l'on ajoute de l'eau à la solution, on précipite une masse résineuse, qui devient bientôt cristalline et qui est soluble dans l'éther. La potasse alcoolique dissout le composé phtalique et, après quelque temps, la solution abandonne un sel potassique.

Le chlorure de succinyle paraît agir de la même manière que le chlorure de phtalyle sur le sodium acéto-acétate d'éthyle. ED. W.

Sur les éthers phénylliques de l'acide phosphoreux;

par M. Ern. NOACK (1).

Le but de ce travail est de résoudre la question de la constitution de l'acide phosphoreux.

Chlorure phosphoreux monophénylique $C^6H^5O.PCl^2$. On l'obtient en versant peu à peu une molécule de PCl^3 dans une molécule de phénol anhydre chauffé à son point de fusion. La réaction est calme. On l'achève en chauffant à 140° . Après avoir chassé l'acide chlorhydrique dissous par un courant de gaz carbonique bien sec, on rectifie le produit. La distillation fournit d'abord du trichlorure de phosphore, puis de 200° à 220° un liquide incolore, qui est le chlorure cherché. A partir de ce moment, le thermomètre s'élève graduellement jusqu'à 360° . Cela tient à ce que le chlorure monophénylique se dédouble par la distillation en donnant des éthers supérieurs et du trichlorure de phosphore.

Le chlorure phosphoreux monophénylique pur distille à 216° ; c'est un liquide incolore, très réfringent, fumant à l'air, de 1,348 de densité. L'eau le décompose énergiquement.

Chlorure phosphoreux diphénylique $(C^6H^5O)^2PCl$. Il est contenu dans les portions de la distillation précédente qui passent entre 220° et 310° , et distille après rectification à 295° . Il est bon de faire cette rectification en diminuant la pression. Sous une pression de 221^{mm} , il passe de 265° à 270° . Il ressemble au précédent; sa densité est égale à 1,221 à 18° .

L'action de l'eau sur ces chlorures d'éthers donne de l'acide

(1) *Liebig's Annalen der Chemis*, t. 218, p. 85 à 113.

phosphoreux et du phénol ; quant aux acides phényl-phosphoreux $C^6H^5OP(OH)^2$ et $(C^6H^5O)^2POH$; il paraissait se produire en premier lieu, formant des liquides incristallisables ; le moindre excès d'eau saponifie complètement ces éthers acides.

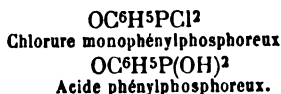
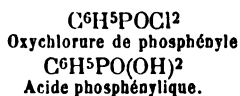
Le phénol (une ou deux molécules) et l'acide phosphoreux (une molécule) formant du reste des combinaisons moléculaires cristallisables, stables à l'air sec.

Phosphite triphénylique $P(OC^6H^5)^3$. On l'obtient en traitant vers 250° trois molécules de phénol pur, une molécule PCl^3 , et rectifiant dans un vide partiel (200^{mm}), après avoir éliminé HCl par CO^2 sec. C'est un liquide incolore et inodore, très réfringent, distillant au delà de 360° , de 1,184 de densité. Il est neutre, insoluble dans l'eau qui le décompose lentement, il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, etc. L'oxygène, qui transforme le phosphite triéthylque en phosphate, n'oxyde pas l'éther triphénylique. Traité par la poudre de zinc, le phosphite triphénylique ne fournit ni triphénylphosphine, ni composés phosphényliques.

Le brome s'unit énergiquement au phosphite triphénylique, sans dégagement de HBr ; le produit obtenu se prend par le froid en une masse cristalline grenue, d'un rouge brique, qui est le produit d'addition $(C^6H^5O)^3PBr^2$. Ce composé est inaltérable à l'air sec ; mais il fume à l'air humide, et se réduit en un liquide oléagineux. Il est soluble dans l'alcool, mais en se décomposant ; il est insoluble dans la benzine et dans l'éther, mais s'y liquéfie. Il ne fixe pas une seconde molécule Br^2 . Il se décompose par la distillation, mais sans donner de bromobenzine.

L'eau décompose le bromure triphénylphosphoreux, en le transformant en *phosphate triphénylique* $PO(OC^6H^5)^3$, cristallisable dans l'alcool.

L'auteur fait ressortir en terminant, l'isomérisie des composés phosphoreux décrits plus haut avec les dérivés du chlorure de phényle, par exemple :



Quant à la conséquence que l'auteur tire des faits exposés dans son mémoire, relativement à la constitution de l'acide phosphoreux, il conclut que le phosphite triphénylique dérive de l'acide phosphoreux symétrique $P(OH)^3$.

ED. W.

**Sur les paraffines normales; par MM. C. SCHORLENNER
et E. DALE (1).**

La distillation de la térébenthine du *pinus sabiana* fournit un hydrocarbure, qui constitue, d'après M. Thorpe, l'heptane normal (t. 34, p. 691). Les auteurs ont préparé l'alcool correspondant à cet heptane en passant par le chlorure heptylique (distillant entre 153° et 157°,5). L'alcool obtenu n'est pas homogène et se sépare en une portion distillant à 156°-158°, et une autre passant de 165° à 170°.

Ces alcools fournissent par oxydation de l'amylacétone $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^3\text{H}^{11}$ et de l'acide heptylique $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{CO} \cdot \text{H}$.

La saponification du chlorure heptylique par la potasse alcoolique fournit de l'heptylène distillant à 98°,5 mélangé d'éthers éthylheptyliques. Cet heptylène ne se combine que très difficilement à l'acide chlorhydrique, et se trouve converti par l'oxydation en acides acétique et valérianique normal. Il constitue donc le butylméthyléthylène $\text{C}^4\text{H}^9 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_3$, et l'heptane correspondant est donc une paraffine normale.

ED. W.

Sur la synthèse des oxalines; par M. Br. RADZISZEWSKI (2).

Conservant pour le composé $\text{C}^3\text{H}^4\text{Az}^2$ le nom de glyoxaline, l'auteur propose de désigner sous les noms de glyoxaléthylène, glyoxalopropylène, etc., ses homologues $\text{C}^4\text{H}^6\text{Az}^2$, $\text{C}^5\text{H}^8\text{Az}^2$, etc., au lieu des noms paroxalométhylène, paroxaléthylène, etc., et de classer comme *oxalines* les dérivés alkylés $\text{C}^3\text{H}^3(\text{CH}_3)\text{Az}^2 = \text{oxalométhylène}$, $\text{C}^3\text{H}^3(\text{C}^2\text{H}_5)\text{Az}^2 = \text{oxaléthylméthylène}$, $\text{C}^4\text{H}^5(\text{CH}_3)\text{Az}^2 = \text{oxalométhyléthylène}$, $\text{C}^4\text{H}^5(\text{C}^2\text{H}_5)\text{Az}^2 = \text{oxaléthyléthylène}$.

GLYOXALÉTHYLÈNE. — Pour obtenir ce produit, dont la formation a été indiquée, t. 39, p. 463, on ajoute peu à peu une solution d'aldéhydammoniaque à une solution aqueuse de glyoxal brut, en refroidissant, jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne produise plus d'élévation de température. Après quelques heures, on évapore au bain-marie et on distille le résidu. Après plusieurs fractionnements, le produit qui distille à 260°-270°, se concrète dans le récipient; on le fait ensuite cristalliser dans la benzène.

La solution aqueuse de glyoxaléthylène donne des précipités

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 217, p. 179.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 467 à 494.

avec certains sels métalliques, avec l'acide picrique, l'acide phosphomolybdique, etc. Les iodures alcooliques agissent sur cette base en donnant les oxalines suivantes :

Oxalométhyléthyliline $C^4H^5(CH^3)Az^2$. — Un mélange d'iodure de méthyle et de glyoxaléthyliline dissoute dans l'éther, se partage en deux couches dont l'inférieure cristallise. Après distillation de l'éther, et traitement du résidu par la potasse, on obtient une couche huileuse qui, séparée des cristaux qui l'accompagnent, distille à 205-206°. C'est un liquide incolore, à odeur narcotique. soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, d'une densité égale à 1,0051. Les cristaux qui accompagnent l'oxalométhyléthyliline en constituent l'iodométhylate $C^4H^5(CH^3)Az^2.CH^3I$.

Cette base donne dans la solution du sulfate de cuivre un précipité bleu, soluble dans un excès de base. Elle donne un précipité blanc avec $HgCl^2$; un précipité gris avec $(AzO^3)^2Hg^2$; un précipité cristallin avec AzO^3Ag . Elle précipite le tannin, l'acide picrique, l'acide phosphomolybdique. Ces précipités sont solubles dans l'eau bouillante. Le chloroplatinate est un précipité cristallin jaune. Avec HCl et le chlorure de zinc, on obtient des cristaux prismatiques transparents, fusibles à 137°-138°.

Oxaléthyléthyliline $C^4H^5(C^2H^5)Az^2$. — Par le bromure d'éthyle et la glyoxaléthyliline. Liquide incolore, à odeur narcotique, distillant à 212°. Densité = 0,980. Mêmes caractères généraux que pour la base méthylée. Le chlorure zincique double fond à 169°. Cette base, qui est identique avec l'*oxaléthyliline* de Wallach, se combine au bromure d'éthyle; la combinaison est cristallisée et fond à 174°-175°.

Oxalopropyléthyliline $C^4H^5(C^3H^7)Az^2$. — Obtenue à l'aide du bromure de propyle. Distille à 224°-225°. Densité = 0,9641. — Mêmes caractères généraux que les bases précédentes.

GLYOXALOPROPYLINÉ $C^5H^8Az^2$. — On ajoute à une solution d'aldéhyde propionique dans cinq à six parties d'eau une quantité correspondante de glyoxal (trois parties de glyoxal brut à 45 ou 50 0/0), puis on sature par le gaz ammoniac, en refroidissant la solution. Après vingt-quatre heures, on concentre à 100° et on distille le résidu.

La glyoxalopropyliline cristallise en longs prismes fusibles à 79°-80°; elle distille à 268°. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool, etc.; peu soluble dans la ligroïne. Ses réactions sont semblables à celles de la glyoxaléthyliline.

Traitée par CH_3I , $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$, $\text{C}^3\text{H}^7\text{Br}$, elle donne les dérivés ci-dessous :

Oxalométhylpropyline $\text{C}^5\text{H}^7(\text{CH}_3)\text{Az}^2$.—Elle n'a pas encore été obtenue ; mais le produit de la réaction, traité par la potasse, fournit l'*iodométhylate* cristallisé $\text{C}^5\text{H}^7(\text{CH}_3)\text{Az}^2 \cdot \text{CH}_3\text{I}$.

Oxaléthylpropyline $\text{C}^5\text{H}^7(\text{C}^2\text{H}^5)\text{Az}^2$.—Liquide incolore, à odeur narcotique, distillant à 219° - 220° , soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. Densité = 0,9813. Se comporte comme les autres oxalines avec les solutions métalliques. Le chloroplatinate forme de belles aiguilles peu solubles. Le chlorure zincique double fond à 172° - 173° .

Oxalopropylpropyline $\text{C}^5\text{H}^7(\text{C}^3\text{H}^7)\text{Az}^2$. — Distille à 229° - 230° . Densité = 0,951. Mêmes caractères généraux que les autres oxalines. Le chlorure zincique double, cristallisé dans l'alcool, fond à 92° . Cette base est identique avec l'oxalopropyline de Wallach.

L'auteur termine son mémoire par des considérations théoriques et par une discussion des formules proposées par lui-même, par M. Japp et par M. Wallach. ED. W.

Sur quelques nouvelles glyoxalines ;

par M. Br. RADZISZEWSKI (1).

Glyoxalisobutyline $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{Az}^2$. — On sature par AzH^3 un mélange de glyoxal et d'aldéhyde isobutylique en solution alcoolique. Après quelque temps, on évapore au bain-marie et on distille le résidu.

La glyoxalisobutyline distille entre 240° et 265° , et se concrète par le refroidissement. Elle cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles efflorescentes. Elle fond à 129° . Son chloroplatinate est très soluble et cristallise bien.

Glyoxalisamyline $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{Az}^2$.—Obtenue comme la précédente, avec l'aldéhyde valérique. Elle distille à 250° - 270° . Elle est peu soluble dans l'eau, d'où elle cristallise en aiguilles aplaties, fusibles à 120° - 121° . Le chloroplatinate, moins soluble que le précédent, cristallise en aiguilles plumeuses.

Glyoxalisocœnanthyline $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{Az}^2$. — C'est un corps solide, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool, qui l'abandonne en aiguilles brillantes groupées en mamelons. Elle fond à 84° .

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 747.

Sur les oxalines et les glyoxalines; par M. O. WALLACH (1).

Rappelant son travail antérieur (t. 38, p. 195), l'auteur signale le doute qui reste sur la constitution de l'oxaléthylène (oxaléthyl-éthylène de M. Radziszewski); cette base dérive-t-elle d'un homologue de la glyoxaline, ou sa structure est-elle différente? Dans le premier cas, elle a pour formule $[C^3H^3(CH^3)Az]AzC^2H^5$. C'est pour lever ce doute, qu'il a entrepris les expériences suivantes.

Il a préparé l'éthylglyoxaline $(C^3H^3Az)AzC^2H^5$ en traitant la glyoxaline par une molécule de bromure d'éthyle. La base mise en liberté par la potasse est un liquide limpide, soluble dans l'eau, distillant à 209° - 210° . Densité = 0,999. L'iodure de méthyle agit très énergiquement sur l'éthylglyoxaline en donnant un produit d'addition qui cristallise en grands prismes déliquescents fusibles à 74° - 75° , et qui donne avec l'iodure de cadmium un sel double cristallin, peu soluble dans l'eau, fusible à 151° et ayant pour composition $[(C^3H^3Az.AzC^2H^5).CH^3I]CdI^2$.

Traité par le chlorure d'argent, puis par le chlorure de platine, cet iodométhylate fournit un chloroplatinate



cristallisable et fusible à 195° . Le chlorure zincique forme des cristaux transparents, très solubles, fusibles à 157° - 159° .

La combinaison $(C^3H^3Az.AzC^2H^5).CH^3I$, aussi bien que $(C^3H^3Az.AzCH^3)C^2H^5I$, est fort différente de l'iodhydrate d'oxaléthylène. Distillée avec la potasse, elle est profondément décomposée.

La synthèse de l'oxaléthylène par le procédé ci-dessus ayant échoué, l'auteur a cherché à établir, par l'étude des dérivés bromés, les relations existant entre la glyoxaline, la méthylglyoxaline, l'éthylglyoxaline, avec l'oxaléthylène et la chloroxaléthylène.

La glyoxaline fournit, d'après M. Wyss, un dérivé tribromé à caractère acide, $C^3Br^3Az.AzH$ (t. 30, p. 76). Si la méthylglyoxaline, l'éthylglyoxaline, etc., dérivent par substitution de CH^3 , C^2H^5 , etc., à l'hydrogène imidique de la glyoxaline, elles doivent de même donner des dérivés tribromés.

Si l'oxaléthylène $C^4H^5Az.AzC^2H^5$ dérive d'une glyoxaline méthylée dans le groupe C^3H^3 , elle ne devra donner qu'un dérivé

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 10, p. 534 à 547.

dibromé, et la chloroxaléthylène, un dérivé monobromé. Si, au contraire, le radical C^4H^5Az ne renferme pas de méthyle, mais les groupes CH et CH^3 , elle devra donner, comme l'oxalométhylène $C^3H^3Az.AzCH^3$, au moins un dérivé tribromé.

L'oxalométhylène, ou méthylglyoxaline, fournit par l'action du brome un dérivé tribromé, identique avec le produit de l'action de l'iodure de méthyle sur l'argent-tribromoglyoxaline (Wyss). La tribromométhylglyoxaline cristallise dans l'éther en cristaux incolores, fusibles à 88° - 89° . On obtient de même la tribromométhylglyoxaline, fusible à 61° - 62° . Ces produits sont insolubles dans l'eau et dans les alcalis, solubles dans HCl concentré.

L'oxaléthylène fournit un dérivé bibromé. La dibromoxaléthylène est soluble dans les acides, insoluble dans l'eau et dans les alcalis; elle fournit un chloroplatinate cristallisable.

La chloroxaléthylène donne un dérivé monobromé. — Il suit de là que l'oxaléthylène constitue bien la méthyléthylglyoxaline $C^3H^3(CH^3)Az.AzC^3H^5$. L'identité des dérivés éthylés et méthylés bromés avec la tribromoglyoxaline méthylée ou éthylée montre en outre que l'introduction des radicaux alcooliques dans la glyoxaline a lieu sans transposition moléculaire.

L'auteur n'admet pas, pour la glyoxaline, la formule de Rad-

ziszewski $\left. \begin{array}{l} CH=Az \\ CH=Az \end{array} \right\} CH^3$, qui en fait une base tertiaire; il l'en-

visage comme une base secondaire, en raison de la facilité avec laquelle on peut y substituer un atome d'hydrogène par un radical alcoolique. C'est ainsi que le chlorure de benzyle agit à une douce chaleur d'une manière très énergique sur la glyoxaline. Le produit de la réaction, traité par la potasse, fournit la benzylglyoxaline $C^3H^3Az.Az(CH^3.C^6H^5)$, base fusible à 70° - 71° , et distillant à 316° , insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'éther.

Lorsqu'on fait bouillir la glyoxaline avec du chlorhydrate d'aniline, il se dégage des torrents de AzH^3 . De plus, l'introduction d'un groupe méthyle dans la glyoxaline abaisse son point d'ébullition de 70° ; ce fait est fréquent dans le cas de la substitution de CH^3 à l'hydrogène du groupe AzH (la méthyl-diphénylamine, par exemple, bout à 282° , tandis que la diphénylamine ne bout qu'à 310°), mais il ne se produit jamais par substitution dans un groupe carboné, tel que CH^2 .

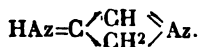
La paroxalométhylène résulte d'une transposition moléculaire dans l'oxalométhylène $C^3H^3Az.AzCH^3$ (semblable à la transformation de la méthylaniline en toluidine à une température élevée); sa formule devient $C^3H^3CH^3Az.AzH$. Elle se forme lorsqu'on fait passer la méthylglyoxaline ou oxalométhylène à travers un tube court, chauffé au rouge. L'auteur désigne ce composé et ses homologues par le nom générique de *paraglyoxaline*.

La paroxalométhylène, ou *paraméthylglyoxaline* (glyoxaléthylène de Radziszewski), est une *base secondaire*, que l'action de l'iodure d'éthyle, à 100° , convertit en oxaléthylène



La *paréthylglyoxaline*, qui est sans doute identique avec la glyoxalopropylène de Radziszewski, est un composé bien cristallisé, fusible à $76^\circ-77^\circ$. Cette base fixe le bromure de propyle, en donnant l'oxalopropylène.

Tous les faits qui précèdent confirment l'auteur dans la formule qu'il a assignée à la glyoxaline



Quant aux détails relatifs à la discussion de cette formule et de celle donnée par MM. Japp et Radziszewski, nous devons renvoyer le lecteur au mémoire original. ED. W.

Sur quelques acides isonitrosés; par M. Ad. MÜLLER (1).

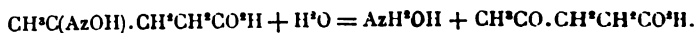
Acide lévulinique et hydroxylamine. — L'hydroxylamine en solution aqueuse agit à froid sur le lévulinate de sodium. Après 1 à 2 jours, la solution neutralisée par l'acide sulfurique est agitée avec de l'éther qui dissout l'acide γ -isonitrosovalérianique formé $\begin{matrix} CH^3 \\ OHaz \diagdown \end{matrix} C-CH^3.CH^3CO^2H$. Cet acide est soluble dans l'eau et dans l'éther; il cristallise bien et fond à $95-96^\circ$.

Le sel de baryum $(C^5H^5O^3Az)^2Ba + 2H^2O$ est une masse cristalline blanche. Le sel d'argent est un précipité blanc, qui renferme $C^5H^5AgO^3Az$. Traité à 100° par l'iodure d'éthyle, il fournit l'éther $C^5H^5O^3Az.C^2H^5$, huile insoluble dans l'eau, ne distillant pas sans décomposition.

L'acide isonitrosovalérianique n'est pas réduit par l'amalgame

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 10, p. 1217.

de sodium. Traité par l'acide chlorhydrique bouillant, il régénère l'hydroxylamine et l'acide lévulinique.



Acide phénylglyoxylique et hydroxylamine. — L'éther enlève au produit de la réaction, après sursaturation par SO^4H^2 étendu, un corps huileux cristallisable, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. C'est l'acide isonitrosophénylacétique $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}(\text{AzOH}).\text{CO}^3\text{H}$; il fond à 127° - 128° . Le sel de baryum, peu soluble, cristallise en petites aiguilles peu soyeuses qui renferment



Le sel de potassium, très soluble et bien cristallisé renferme 1 molécule H^2O .

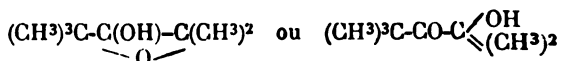
Traité par l'étain et HCl , cet acide isonitrosé fournit principalement l'acide phénylamido-acétique fusible à 255° - 256° .

Le cyanure de benzoyle et l'hydroxylamine fournissent de l'acide dibenzhydroxamique pur.

Acide nitrosomalonique. — L'acide isonitrosé, que MM. Meyer et Ad. Müller ont obtenu en traitant l'acide mésoxalique par l'hydroxylamine, ne diffère de l'acide nitrosomalonique de M. Baeyer qu'en ce qu'il ne détone pas lorsqu'on le chauffe sur la lame de platine. Un examen comparatif a fait voir néanmoins que ces acides sont identiques.

ED. W.

Sur l'oxoéténol; par MM. V. MEYER et Ern. NAEGELI (1).



La seconde de ces formules fait prévoir la formation d'un dérivé isonitrosé par l'action de l'hydroxylamine. Or l'hydroxylamine libre, aussi bien que ses sels, est tout à fait sans action sur ce corps, ce qui écarte complètement la présence d'un groupe CO , et par suite, la seconde des formules ci-dessus. On pourrait objecter que la présence simultanée d'un groupe hydroxyle peut modifier le sens de la réaction.

Cette objection n'est pas fondée, ainsi que le montre l'action de l'hydroxylamine sur le *benzoyle-carbinol* $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}.\text{CH}^3\text{OH}$. Ce composé a été dissous dans l'alcool et additionné d'un excès

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p 1622.

de sel d'hydroxylamine et de soude. Après un jour d'ébullition, on a distillé l'alcool et épuisé le résidu par l'éther. La solution étherée a abandonné par l'évaporation des aiguilles radiées brillantes, ayant pour composition $C^6H^5C(AzOH).CH^2OH$. Cet alcool *isonitrosophényléthylique* est insoluble dans la ligroïne, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine bouillante. Cette dernière l'abandonne en lamelles brillantes, qui fondent à 70°. Les acides le dissolvent à chaud, en séparant de l'hydroxylamine. Projeté sur l'eau, il subit des mouvements gyrotoires comme le camphre.

ED. W.

Sur les dérivés nitrés de la résorcine; par M. P.-G.-W. TYPKE (1).

La nitration directe de la résorcine ne donnant que la trinitrorésorcine (acide styphnique), l'auteur a soumis la diacétylrésorcine à la même opération, et est arrivé à obtenir la dinitrorésorcine encore inconnue.

La diacétylrésorcine, obtenue en traitant la résorcine par le chlorure d'acétyle, est une huile limpide, très réfringent, distillant à 278° et ne se concrétant pas dans un mélange réfrigérant.

Dinitrorésorcine $C^6H^2(AzO^2)^2(OH)^2$. — Pour l'obtenir, on fait tomber lentement la diacétylrésorcine dans 4 à 5 fois son poids d'acide azotique fumant, fortement refroidi; après quelques minutes, on verse le mélange sur de la glace. Le produit nitré forme un précipité amorphe presque blanc, qu'on exprime et qu'on épuise par l'alcool bouillant dans lequel il est insoluble. On saponifie ensuite le dérivé acétylé nitré en le faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique à 30 0/0, puis on le dissout dans une grande quantité d'eau bouillante; la dinitrorésorcine se dépose en fines aiguilles par le refroidissement, tandis que la trinitrorésorcine reste dissoute. On la purifie finalement par cristallisation dans l'éther acétique bouillant, d'où elle se dépose en beaux prismes à éclat vitreux, jaunâtres, fusibles à 212°5, solubles dans l'éther, le chloroforme, l'acide acétique bouillant, peu solubles dans la benzine, l'alcool, l'eau bouillante, insolubles dans l'eau froide.

La dinitrorésorcine est un acide bien caractérisé, décomposant les carbonates et donnant des sels bien cristallisés. Elle teint la peau en jaune. Au contact de la soude, elle donne une coloration rouge intense qui devient bientôt orangée.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 551.

Le sel d'argent $C^6H^2(AzO^2)^2(OAg)^2$ est difficile à obtenir pur. Il se présente en aiguilles feutrées brunes, d'un rouge cuivré après dessiccation. Il détone par la chaleur.

Le sel d'ammonium $C^6H^2(AzO^2)^2(OAZH^4)^2$ cristallise par évaporation en aiguilles bleuâtres par réflexion et d'un jaune brun par transparence; il est peu soluble dans l'eau.

Le sel de baryum acide $[C^6H^2(AzO^2)^2O^2H]^2Ba$, obtenu en saturant l'acide par CO^2Ba , cristallise par le refroidissement en petites aiguilles d'un jaune d'or. Il perd à 140° une partie de son acide, qui se sublime en beaux cristaux très réfringents. A une température plus élevée, il détone.

Le sel neutre $C^6H^2(AzO^2)^2O^2Ba$ se forme par une ébullition prolongée de l'acide avec du carbonate de baryum récemment précipité. Il se sépare en écailles brillantes, d'un rouge cramoisi, à reflets violets, qui deviennent plus pâles par le refroidissement. Il est peu soluble dans l'eau bouillante, à peine soluble dans l'eau froide. Il détone avec une grande violence.

Bromodinitrorésorcine $C^6HBr(AzO^2)(OH)^2$. Elle se dépose par le refroidissement en aiguilles d'un jaune de soufre, fusibles à $190^\circ,5$, lorsqu'on fait bouillir un instant la dinitrorésorcine en solution acétique avec un excès de brome. La soude concentrée la colore en rouge cramoisi. Le sel d'ammoniaque cristallise en aiguilles jaune d'or; le sel de sodium, en aiguilles d'un rouge rubis.

Chlorhydrate de diamidorésorcine $C^6H^2(AzH^2)^2(OH)^2.2HCl$. — Il se produit lorsqu'on réduit le dérivé dinitré par l'étain et HCl . Le sel stanneux double cristallise par le refroidissement en prismes presque incolores. Le chlorhydrate, débarrassé de l'étain, cristallise en aiguilles aplaties, inaltérables à l'air, très solubles dans l'eau; le sel est précipité par HCl de sa solution aqueuse. Le chlorure ferrique et le bichromate de potassium donnent dans sa solution une couleur rouge fuchsine et un produit d'oxydation cristallisable. Le chlorure platinique agit de même. Ce dérivé amidé est différent de celui que M. Fitz a obtenu à l'aide de la dinitrorésorcine.

Oxydation de la diamidorésorcine. — Pour obtenir le produit signalé ci-dessus, le mieux est de faire passer un courant d'air dans la solution du chlorhydrate de diamidorésorcine sursaturée d'ammoniaque. Le produit d'oxydation se sépare peu à peu en paillettes brillantes rouges, insolubles dans l'eau, solubles dans

les acides avec une couleur rouge fuchsine; l'ammoniaque les précipite de nouveau. Ce corps qui est insoluble dans les dissolvants neutres, offre la composition d'une *diimidorésorcine* $C^6H^2(AzH)^2(OH)^2$. Il régénère la diamidorésorcine par l'hydrogène naissant (Sn et HCl).

On n'a pas trouvé de mononitrorésorcine accompagnant la dinitrorésorcine.

ED. W.

Combinaisons des phénols avec les amines;
par MM. R.-S. DALE et SCHORLENNER (1).

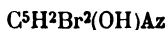
L'ammoniaque transforme l'aurine en pararosaniline; les auteurs ont vainement cherché à obtenir un produit mixte intermédiaire. La méthylamine agit plus facilement que l'ammoniaque; mais ici encore, la réaction fournit immédiatement la triméthylpararosaniline. Les bases produites ne peuvent pas être séparées de l'aurine en excès par les acides étendus, ce qui tient à ce que l'aurine reste combinée à l'amine produite. En effet, si l'on chauffe molécule pour molécule, une solution alcoolique d'aurine et de rosaniline, on obtient par évaporation une poudre cristalline mordorée, plus soluble dans l'eau que les produits composants. Cet aurate de rosaniline teint la soie, au bain neutre ou légèrement acide, en rouge fuchsine; la couleur de l'aurine est totalement masquée, et l'on obtient la même nuance jusqu'à épuisement de bain.

Ce produit représente une combinaison d'un phénol avec une amine. En faisant bouillir une molécule de phénol et une molécule d'aniline pendant plusieurs heures, on obtient par le refroidissement de grandes tables minces de *phénate d'aniline* $C^6H^7Az.C^6H^6O$. Ce corps fond à $29^{\circ},5$ et distille à $184^{\circ},5$; il est sans action caustique sur la peau, ce qui pourra le faire employer comme antiseptique à la place du phénol lui-même. Cette combinaison avait passé inaperçue jusqu'à présent.

ED. W.

Nouvelles remarques sur la pipéridine et la pyridine;
par M. A.-W. HOFMANN (2).

L'action du brome sur la pipéridine fournit une base



qui représente un dérivé bromé et hydroxylé de la pyridine

(1) *Liebig's Ann. der Chemie*, t. 217, p. 287.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 586.

C^5H^5Az ; il est donc à présumer, comme l'a déjà indiqué l'auteur (t. 33, p. 381) que la pyridine est un premier produit de l'action du brome sur la pipéridine; présomption d'autant plus justifiable que M. Koenigs a pu, peu après, convertir la pipéridine en pyridine par oxydation (t. 34, p. 390). L'auteur est arrivé maintenant à obtenir directement cette transformation par le brome. Au lieu de faire agir le brome sur la pipéridine elle-même, il a choisi son dérivé acétylé, très facile à obtenir. Cette acétopipéridine, étant chauffée doucement avec 2 molécules de brome, fournit du gaz HBr, un liquide incolore qui distille et un résidu sirupeux; le liquide distillé est formé de bromure d'acétyle et autres dérivés bromés de l'acide acétique. Le résidu est un mélange de bromhydrates dont les bases, mises en liberté par la potasse, ont été distillées avec la vapeur d'eau. Le produit distillé renferme de la *bibromopyridine* qui se sépare sous la forme de cristaux fusibles à 112° et distillant à 222° . Le liquide aqueux distillé, additionné de potasse, abandonne une huile distillant $110^\circ-120^\circ$, à formée par un mélange de *pyridine* et de pipéridine. On peut facilement séparer cette dernière en la combinant à l'anhydride acétique, qui est sans action sur la pyridine. Cette base a été ainsi obtenue à l'état de pureté.

Les cristaux de la dibromopipéridine sont accompagnés d'un produit huileux, constituant la *monobromopyridine* C^5H^4BrAz . Cette base possède une odeur de quinoléine; elle distille à 173° ; elle est à peine soluble dans l'eau. Sa densité est égale à 1,662. Le bromhydrate et le chlorhydrate cristallisent facilement. Le chloroplatinate $(C^5H^4BrAz.HCl)_2PtCl_4$ forme des aiguilles aplaties, jaunes, peu solubles. Le chloraurate $C^5H^4BrAz.HCl.AuCl_3$ cristallise en lamelles peu solubles. La bromopyridine n'est pas modifiée par le zinc et l'acide sulfurique.

L'auteur a cherché, inversement, à reproduire la pipéridine, en chauffant la pyridine à 300° avec de l'acide iodhydrique concentré. Il a obtenu ainsi du pentane normal, mais n'a pu constater la production de pipéridine.

L'auteur termine par quelques considérations sur l'analogie avec la tropidine de la base fournie par l'action du brome sur la conicine. Ces bases ne sont pas identiques; ce sont peut-être des homologues.

Sur la β -oxyquinoléine; par M. C. RIENERSCHMIED (1).

Si l'on chauffe de la quinoléine avec quatre fois son poids d'acide sulfurique de Nordhausen, à 100° , 150° ou 200° , il se forme environ quatre fois plus d'acide α -quinoléine-sulfoné que d'acide β ; si l'on chauffe à 270° , il se forme plus d'acide β .

L'acide β est plus soluble dans l'eau que l'acide α ; le sel de calcium de l'acide β est également plus soluble dans l'eau que le sel correspondant de l'acide α . Ces deux caractères permettent de séparer les acides en question.

La β -oxyquinoléine ne distille pas avec la vapeur d'eau; elle est soluble dans le carbonate sodique, très soluble à chaud dans la soude. L'éther l'enlève à cette dernière solution. Cette propriété fournit un excellent moyen de préparer la β -oxyquinoléine pure.

La β -oxyquinoléine, à l'état de pureté, ne possède ni saveur ni odeur; elle fond entre 224° et 228° en se décomposant. Elle est très soluble dans l'alcool et dans l'esprit de bois, un peu moins soluble à chaud dans la benzine et dans le chloroforme, presque insoluble dans la ligroïne. A peine soluble dans l'eau froide, elle se dissout en plus forte proportion dans l'eau chaude. Les acides étendus et les alcalis la dissolvent avec une coloration jaune. Elle est très peu soluble dans l'éther.

Le *chlorhydrate* est en aiguilles légèrement jaunâtres, et se dissout en toutes proportions dans l'eau.

Le *chloroplatinate* cristallise en belles tables orangées douées d'éclat. Il cristallise avec 4 molécules H^2O .

β -oxyhydroquinoléine : se prépare au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique. Sa composition répond à la formule $C^9H^{11}AzO$. Cristallisée sous la forme d'aiguilles groupées en étoiles, elle fond à $116-117^{\circ}$. Elle est très soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, l'éther, etc., très peu soluble dans la ligroïne, dans la benzine froide, assez soluble dans l'eau bouillante; elle se sublime presque sans décomposition lorsqu'on la chauffe modérément. Le perchlorure de fer donne une coloration rouge très foncée, dans la solution aqueuse.

Le *nitroso-dérivé* est en paillettes légèrement jaunâtres, solubles dans l'alcool méthylique chaud, très peu solubles dans ce même véhicule froid, presque insolubles dans l'eau et dans les acides étendus.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16 p. 721.

β-oxyhydroéthylquinoléine s'obtient en chauffant au bain-marie 1 molécule d'oxyquinoléine avec 1 molécule d'iode d'éthyle.

Le *chlorhydrate* cristallise en belles tables ou en belles paillettes blanches. Ses propriétés physiologiques et thérapeutiques sont analogues à celles de la *kairine*, d'après les recherches du D^r Filehne. Il cristallise avec 1 molécule d'eau :



Isolée de ce sel, la base est pure et fond à 73°. Elle est très soluble dans l'esprit de bois, l'alcool, la benzine, très peu soluble dans l'eau et dans la ligroïne.

Sa solution alcoolique donne une coloration rouge brun foncé avec le perchlorure de fer, une coloration jaune brun intense avec l'azotite de sodium. Dans la solution acide, le ferrocyanure de potassium produit un précipité blanc cristallin, peu soluble.

ACIDE *β*-OXYQUINOLÉINE-SULFONÉ. — On le prépare en mélangeant avec précaution 1 partie de la base avec 8 parties d'acide sulfuriqué fumant. On laisse reposer 48 heures, puis on étend avec 4 volumes d'eau environ. Le nouvel acide cristallise en paillettes jaunâtres et brillantes; très solubles dans l'eau bouillante, il fond vers 270° et se carbonne au-dessus de cette température.

Avec le perchlorure de fer, il donne une coloration noir verdâtre. Il cristallise avec 1 mol. d'eau : $C^9H^8AzO(SO^3H) + H^2O$.

Ses sels sont colorés en jaune. Les sels sodique et potassique sont très solubles; le sel de baryum est peu soluble.

β-AMIDOQUINOLÉINE $C^9H^8Az^2$. — On l'obtient en chauffant 1 partie de *β*-oxyquinoléine avec 3 parties de chlorure de zinc ammoniacal. Elle cristallise en paillettes jaunâtres, fusibles à 109-110°, se sublimant, au-dessus de cette température, presque sans décomposition. Elle est très peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, moins soluble dans la benzine froide, presque insoluble dans la ligroïne.

Le *picrate* est en longues aiguilles rouges insolubles dans l'éther.

Chauffée avec du chloroforme et de la potasse caustique, la *β-amidoquinoléine* donne la réaction de la carbylamine.

Les dérivés diazoïques de la même base fournissent avec les phénols et les amines tertiaires de belles matières colorantes,

Avec le β -naphтол sodé, la matière colorante est rouge; avec la diméthylaniline, on obtient une belle couleur d'un jaune brunâtre.

W. æ.

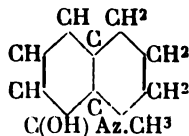
Sur les dérivés de l'oxyquinoléine; par M. Otto FISCHER (1).

L'auteur commence par rappeler que l' α -oxyquinoléine fixe 4 atomes d'hydrogène; puis il décrit le *chlorhydrate* et le *chlorozincate* du tétrahydrodure ainsi formé.

Versé dans la solution acide concentrée du chlorhydrate, le ferrocyanure de potassium donne un précipité blanc cristallin, devenant bleu verdâtre au bout d'un certain temps. Si l'on vient à chauffer un mélange d' α -oxyhydroquinoléine et d'anhydride acétique, on observe une coloration rouge intense.

L'*iodométhylate* d' α -oxyhydroquinoléine, traité par la soude, fournit une base énergique, très soluble dans les alcalis, la benzine, l'alcool chaud, l'esprit de bois, peu soluble dans l'eau et dans l'éther froid.

L' α -oxyhydrométhylquinoléine $C^{10}H^{13}AzO$,



cristallise en prismes orthorhombiques. Rapport des axes :

$$a : b : c = 0,6309 : 1 : 1,5385$$

Elle présente les réactions suivantes :

Dans la solution étendue du sulfate, le nitrite de sodium donne une coloration rouge jaunâtre intense; le carbonate de sodium, un précipité jaune brunâtre floconneux.

Dans la solution alcoolique froide de la base, une goutte de chlorure ferrique donne une coloration brun foncé; ensuite la liqueur se trouble, et un précipité brun floconneux ne tarde pas à se former; un excès de chlorure ferrique colore la liqueur en brun très foncé; le sulfate ferreux détermine une coloration rouge foncé passagère; si la solution est concentrée, il se forme un précipité sale. Le ferrocyanure de potassium produit même liqueurs acides très étendues, un précipité volumineux, pr

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 712.

incolore, se dissolvant dans l'eau bouillante, et se déposant par refroidissement en petites aiguilles d'un brun verdâtre.

Le *chlorhydrate* d'oxyhydrométhylquinoléine (*kairine*) cristallise avec 1 molécule H^2O qu'il perd à 110° . Très soluble dans l'eau, il se présente généralement sous la forme de beaux cristaux incolores, appartenant au système clinorhombique. Ces cristaux se colorent parfois en violet pâle. Rapport des axes :

$$a : b : c = 0,7180 : 1 : 0,3858 \text{ } ph^1 = 80^\circ 17'.$$

La solution neutre de ce sel est colorée en violet par les oxydants faibles.

Le *sulfate* est en prismes brillants, très solubles dans l'eau.

Le *picrate* constitue des petites tables, peu solubles dans l'eau, généralement colorées en jaune verdâtre.

α -oxyhydroéthylquinoléine : se prépare directement comme la base méthylée. Elle cristallise en tables ou en paillettes blanches, fusibles à 76° , très soluble dans la benzine, l'alcool, l'esprit de bois, l'éther, très peu solubles dans l'eau, assez peu solubles dans la ligroïne.

Le *chlorhydrate* cristallise sous la forme de magnifiques prismes incolores, très solubles dans l'eau. Il est anhydre, et sa composition répond à la formule $C^9H^{10}(AzOC^2H^5)HCl$. On obtient facilement les bases contenant les radicaux propyle, butyle, amyle, etc. La base à radical benzyle, cristallise très facilement, et ne possède que des propriétés basiques faibles.

L' *α -éthoxyquinoléine* prend naissance lorsqu'on chauffe un mélange de 1 molécule d'oxyquinoléine, avec 1 molécule de potasse caustique et la quantité théorique de bromure d'éthyle. Le rendement est d'environ 80 0/0 (du poids de l'oxyquinoléine employée). La nouvelle base possède la composition $C^{11}H^{11}AzO$; elle bout à 285° - 287° (sous $H = 718^{mm}$). L'acide azoteux donne une coloration jaune intense dans la solution acide étendue de l'éthoxyquinoléine. Un excès du même acide détermine la formation d'une résine jaune.

On obtient facilement l'*éthoxyhydroquinoléine* par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique. La base ainsi obtenue bout à 275° - 276° . Elle paraît être liquide.

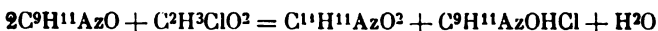
Nitrosodérivé : s'obtient en additionnant du nitrite de sodium la solution sulfurique de la base hydrogénée. Il cristallise en petits prismes jaunâtres, et se dissout dans l'acide chlorhydrique con-

centré avec une coloration rouge foncé. Si l'on ajoute à la liqueur une petite quantité de lessive de soude, elle se trouble, se colore bientôt en jaune sale, et laisse déposer un précipité floconneux au bout d'un temps plus au moins long.

L'*α-éthoxyhydrométhylquinoléine* s'obtient facilement en chauffant à 50°-60° la base hydrogénée avec l'iodure de méthyle. Elle constitue une huile jaunâtre, bouillant à 269°-270° (sous H=716^{mm}).

Les sels de la base hydrométhylée sont en général cristallisés, très solubles et déliquescents.

Lorsqu'on chauffe 2 molécules d'*α-oxyhydroquinoléine* avec 1 molécule d'acide monochloracétique, à 100°-110° pendant 1 heure environ, on obtient un corps en C¹¹H¹¹AzO², cristallisé en aiguilles fusibles à 66°, auquel l'auteur donne le nom de *kairocolle*. Voici la réaction qui explique sa formation :



Le *kairocolle* est fort peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'auteur a fait étudier par le Dr FILEHNE l'action physiologique et thérapeutique des bases qu'il a préparées et qui viennent d'être décrites. Ces bases agissent d'une manière analogue à la quinine ; elles diffèrent entre elles par la durée de leur action. Le bisulfate d'éthoxyhydrométhylquinoléine a agi pendant quinze à seize heures.

W. G.

Sur la tétrahydroquinoléine de synthèse ;

par MM. Léo HOFFMANN et W. KÖNIGS (1).

La synthèse de la tétrahydroquinoléine a été effectuée par Wischnegradsky, qui a décrit cette base et étudié ses principales propriétés. Les auteurs en ont préparé de grandes quantités, et recommandent le procédé suivant :

On dissout 1 partie de quinoléine dans environ 30 parties d'acide chlorhydrique *concentré*. On chauffe au bain-marie et on ajoute 3 à 3 1/2 parties de grenaille de zinc. On chasse l'excès d'acide chlorhydrique, on additionne la liqueur d'un excès de lessive alcaline *concentrée*, et on fait passer un courant de vapeur d'eau jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne donne plus de coloration foncée en présence de bichromate potassique et d'acide sulfurique. La vapeur d'eau entraîne à la fois la quinoléine et sor

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 727.

tétrahydrure ; on les sépare en traitant leur solution dans l'éther anhydre par un courant de gaz chlorhydrique ; le chlorhydrate de tétrahydroquinoléine se précipite le premier, et on le fait cristalliser dans l'alcool absolu bouillant.

À la température ordinaire, la tétrahydroquinoléine est liquide ; par le froid de l'hiver, elle cristallise en aiguilles incolores. Sous une pression de 724^{mm}, elle bout à 244°-246°.

Le *chlorhydrate* cristallise en prismes allongés, fusibles à 180°-181°, très solubles dans l'eau.

Le *chlorplatinate* constitue des cristaux d'un jaune rougeâtre ; il fond à 200°.

Le *sulfate* $C^9H^{11}Az.SO^4H^3$ est en prismes fusibles à 136°-137°, très solubles dans l'eau. Les cristaux appartiennent au système clinorhombique.

Le *tartrate* et l'*oxalate* sont très solubles.

Le *picrate* est en aiguilles jaunes, peu solubles, fondant sous l'eau.

Le *chloraurate* est un précipité jaune, se réduisant avec une extrême facilité même à la température ordinaire (1).

La tétrahydroquinoléine réduit aussi le nitrate d'argent en solution alcoolique.

Le perchlorure de fer, le mélange chromique donnent, dans les liqueurs contenant la base, des colorations très foncées. Ces deux réactions sont d'une sensibilité remarquable.

Nitrosamine $C^9H^{10}Az.AzO$ obtenu par l'action de l'acide azoteux.

Dérivé *nitronitrosé* $C^9H^9 < \begin{matrix} AzO^3 \\ Az.AzO \end{matrix}$ se forme par l'action de l'acide nitrique étendu de 2 volumes d'eau.

Hydrazine $C^9H^{10}Az^2H^3$, produit de réduction de la nitrosamine. Cristaux blancs, fusibles à 55°-56°, bouillant vers 255°, en subissant un commencement de décomposition. Le *chlorhydrate* est assez soluble dans l'eau froide. L'*hydrazine* réduit instantanément à froid les sels d'or et de platine, à chaud la liqueur de Fehling. L'acide nitreux la transforme en nitrosamine.

Tétrazone $C^9H^{10}Az.Az.Az.AzC^9H^{10}$ prend naissance lorsqu'on agite avec de l'oxyde de mercure une solution éthérée de l'hydrazine. Aiguilles incolores, fusibles à 160°, insolubles dans l'eau, à peine solubles dans l'alcool, très solubles dans le chloroforme, l'éther, le sulfure de carbone, la benzine. Les acides (surtout

(1) Il en est de même du chloraurate de la tétrahydroquinoléine dérivée de la cinchonine

l'acide acétique cristallisable) la transforment en quinoléine et tétrahydroquinoléine.

La *méthyltétrahydroquinoléine* se prépare suivant le procédé ordinaire ; liquide huileux, bouillant à 242-244°, ses sels sont bien définis, et en général déliquescents. En solution acide, elle donne par l'action du nitrite de sodium, un dérivé nitrosé ; en même temps, il se produit une coloration jaune rougeâtre intense.

Dans la réaction de l'iodure de méthyle sur la tétrahydroquinoléine, il se forme aussi un iodure d'ammonium quaternaire $C^9H^{10}AzCH^3CH^3I$. L'auteur en a isolé la base dont l'étude n'est pas terminée. Le carbonate et le chloroplatinate sont bien cristallisés.

Urée quinoléique $AzH^3CO.AzC^9H^{10}$ se forme lorsqu'on mélange des solutions alcooliques de cyanate de potassium et de chlorhydrate de tétrahydroquinoléine ; cristaux fusibles à 146°,5, peu solubles dans l'eau froide, presque insolubles dans l'alcool. Les acides étendus sont sans action sur cette urée ; les alcalis, à l'ébullition la transforment en tétrahydroquinoléine.

Le sulfure de carbone ne réagit pas sur la tétrahydroquinoléine.

Benzoyltétrahydroquinoléine, belles tables clinorhombiques fusibles à 75°, bouillant sans décomposition.

Acétyltétrahydroquinoléine bout à 295° ; possède des propriétés basiques faibles, comme le dérivé benzoylé ; est transformée par le permanganate de potassium en acides *acétyl* et *oxalylanthranilique*.

Oxydation de la tétrahydroquinoléine. — Le permanganate fournit de l'acide oxalique et des traces d'acide anthranilique.

Le mélange chromique, l'oxyde d'argent, etc., donnent naissance à de la quinoléine et à un composé amorphe (probablement identique avec le produit qui se forme lorsqu'on réduit la quinoléine).

Si l'on chauffe à 300° 1 partie de tétrahydroquinoléine avec 8 à 10 parties d'acide sulfurique concentré, on obtient un *acide di-quinoléine-sulfoné*. Dans les mêmes conditions, la pipéridine donne un acide di-pyridine-sulfoné $(C^5H^4AzSO^3)_2Ba$ qui est le sel baryum de ce dernier acide.

L'action prolongée de l'acide azotique concentré fournit, outre les dérivés décrits plus haut, un acide constituant probablement

l'acide *quinolique* (Chinolsaure) $C^9H^4Az < \begin{smallmatrix} AzO^3 \\ (OH)^3 \end{smallmatrix}$.

Action du brome. — Traitée par le brome en excès, la tétrahydroquinoléine en solution chloroformique est convertie en *tribromoquinoléine* C^9HBr^3Az , fusible à 173° - 175° . (Ce composé avait déjà été obtenu par M. Lubavine.) En employant les quantités théoriquement nécessaires de brome, on obtient facilement, soit la monobromo, soit la dibromotétrahydroquinoléine.

Dérivé monobromé, aiguilles blanches, soyeuses, fusibles à 192° en se décomposant, peu solubles dans l'eau froide.

Dérivé dibromé, huile épaisse, se prenant en masse par le refroidissement, douée de propriétés basiques faibles.

Si l'on fait passer à travers un tube rempli de pierre ponce et chauffé au rouge, des vapeurs de tétrahydroquinoléine, il se forme de l'indol et de la quinoléine. Dans les mêmes conditions, la méthyltétrahydroquinoléine fournit aussi de l'indol, et la pipéridine est convertie pour la majeure partie en pyrrol, sans qu'il se produise même des traces de pyridine.

Action physiologique. — D'après les recherches du Dr Filehne, le chlorhydrate d'éthylpipéridine $C^9H^{10}Az$. $C^2H^5.HCl$ agit de la même manière que la conicine. Le chlorhydrate de tétrahydroquinoléine agit plus énergiquement que la quinoléine ; mais son action locale est trop forte pour qu'on puisse songer à l'employer.

Le chlorure de diméthyltétrahydroquinolinium $C^9H^{10}Az(CH^3)_2Cl$ agit comme le curare.

Le bisulfate de la méthyl et de l'éthyl-tétrahydroquinolénines (*kaïroline*) possèdent des propriétés antipyrétiques remarquables, de même que le chlorhydrate de méthyl et d'éthyloxyhydroquinoléine (*kaïrine*).

L'éthyltétrahydroquinoléine, notamment, n'exerce aucune action locale nocive et ne provoque ni bourdonnement d'oreilles ni maux de tête, etc. Cependant, on ne peut encore décider si son emploi comme antipyrétique devra être recommandé. W. æ.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Sur la paraxanthine, nouvelle matière contenue dans l'urine normale de l'homme ; par M. G. SALOMON (1).

L'urine est recueillie dans des vases contenant un peu d'acide azotique pour empêcher la fermentation ammoniacale, puis par

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1883, t. 16, p. 135.

portions de 25 à 50 litres sursaturées par l'ammoniaque et précipitée par le nitrate d'argent (0,5 à 0^{sr},6 par litre).

Le précipité gris blanc est lavé par décantation avec de l'eau, tant que celle-ci enlève des chlorures, décomposé ensuite par l'hydrogène sulfuré et le liquide filtré, est évaporé jusqu'à ce qu'il se sépare abondamment de l'acide urique. Le reste de cet acide est alors précipité par un excès d'ammoniaque ajouté à l'eau mère un peu étendu d'eau, et au bout de deux jours, le liquide séparé par filtration de l'urate ammoniacal, est précipité à nouveau par le nitrate d'argent. Le précipité dissous à chaud dans de l'acide azotique d'une densité de 1,1 fournit des cristaux de la combinaison d'hypoxanthine et de nitrate d'argent, tandis que les eaux-mères retiennent de la xanthine mélangée de la nouvelle matière. On les précipite tous les deux à l'état de sel argentique par l'ammoniaque, on décompose celui-ci par l'hydrogène sulfuré, et l'on évapore le liquide filtré après l'avoir rendu ammoniacal et filtré à nouveau.

La xanthine se dépose d'abord, la *paraxanthine* cristallise dans les eaux-mères fortement concentrées. On la purifie en la transformant une dernière fois en composé argentique, et la faisant cristalliser finalement dans l'eau chaude, 1,200 litres d'urine ont fourni ainsi 1^{sr},2 de paraxanthine.

De nouvelles expériences montreront si ce corps préexiste dans l'urine, ou est formé pendant les manipulations. D'autres matières premières riches en xanthine, tels que le guano et la levure, ne paraissent pas renfermer de paraxanthine.

La paraxanthine cristallise en tables hexagonales qui atteignent souvent 4 millimètres de côté et sont réunies en faisceaux ou rosaces; ces cristaux appartiennent au type clinorhombique d'après les mesures de M. Arzruni. Formes : *p* (très développé) *m*, *h*¹; angles des axes 85°, 37'; angles *m h*¹ = 46°, 32'; *mp* = 86° 59'. Le plan des axes optiques se confond avec le plan de symétrie. La paraxanthine fond au-dessus de 250° sans s'altérer. Elle est anhydre et a donné à l'analyse :

$$C = 46,62; H = 4,97; Az = 31,70,$$

chiffres qui conduisent à la formule provisoire $C^{15}H^{17}Az^2O^4$.

Peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble à chaud, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Les solutions sont neutres. On n'a pu obtenir un chlorhydrate, mais la paraxanthine f

aisément des combinaisons avec les alcalis qui se précipitent en lamelles rectangulaires microscopiques lorsqu'on ajoute de la lessive de potasse ou de soude à une solution concentrée de paraxanthine; ces cristaux se dissolvent par addition d'eau. Cette réaction distingue la nouvelle matière de la guanine, de la xanthine et de l'hypoxanthine. Comme la guanine, la paraxanthine donne avec l'acide picrique un précipité composé d'écaillés jaunes. Traitée successivement par l'acide nitrique et la soude, elle ne donne qu'une faible coloration jaune; avec le réactif de Weidel (évaporation avec l'eau de chlore et une trace d'acide azotique, puis contact de vapeurs ammoniacales), elle produit une belle coloration rose.

Le nitrate d'argent, avec les solutions de paraxanthine, détermine la formation d'un précipité gélatineux, insoluble dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique faibles; dans l'acide nitrique chaud, ce précipité se dépose en faisceaux soyeux, incolores. L'acide phosphotungstique, l'acétate de cuivre, le sous-acétate de plomb et l'ammoniaque précipitent aussi la paraxanthine; le sublimé et le nitrate mercurique sont sans action. A. M.

Sur la peptone; par H. A. POEHL (1).

Dans ce long mémoire, qui est un résumé de sa dissertation inaugurale, publiée à Saint-Petersbourg, l'auteur donne pour ainsi dire une monographie des peptones.

Tout d'abord, se fondant sur l'identité des réactions observées des peptones d'albumine, de sérine et de fibrine, il admet leur identité; il n'existerait d'après lui qu'une seule espèce de peptone. Ensuite il décrit les propriétés et les réactions de la peptone, en attirant surtout l'attention sur les conditions de concentration, d'acidité ou d'alcalinité dans lesquelles tel ou tel réactif précipite. Avec la plupart des savants, il admet que la véritable peptone ne donne aucun trouble avec le ferrocyanure de potassium et l'acide acétique. Son pouvoir rotatoire est exprimé par la formule

$$[\alpha]_D = -14,479 - 0,4929 q,$$

dans laquelle q représente le pourcentage d'eau de la solution de peptone; ce pouvoir augmente donc très rapidement avec la dilution, et tend vers la limite

$$[\alpha]_D = -63,779 \quad (q = 100).$$

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1883, t. 16, p. 1152 à 1170.

Dans la transformation de la fibrine de veau en peptone, on n'observe aucun changement du pouvoir rotatoire, de l'indice de réfraction, ou de la densité du liquide. Pour cette raison, l'auteur rejette les différentes hypothèses qui ont été émises sur la nature chimique de la peptone (corps isomère, polymère, produit d'hydratation) et se rallie à une idée ancienne, très vague, d'après laquelle la peptone serait une matière albuminoïde gonflée, ou en d'autres termes (changée dans ses propriétés de solubilité par une sorte d'action mécanique de l'eau (théorie de la *Quellung*). Nous ne suivrons pas l'auteur sur ce terrain; nous ferons cependant remarquer que le fait de la transformation des peptones en albuminoïdes sous l'action des déshydratants, fait découvert par M. Henninger, confirmé par M. Hofmeister et par l'auteur lui-même, plaide singulièrement en faveur de la théorie de l'hydratation. En dehors de la chaleur ou de l'anhydride acétique, un grand nombre d'autres réactifs peuvent opérer cette transformation inverse des peptones en albuminoïdes. L'alcool et les sels neutres (sulfate sodique, chlorure de sodium), agissant à chaud, sont dans ce cas; ainsi il suffit d'introduire de la peptone sèche dans du sulfate de sodium fondu dans son eau de cristallisation, pour la convertir en une matière offrant les réactions de l'albumine.

L'auteur s'est occupé aussi de la recherche de la peptone dans les urines pathologiques, surtout dans la pneumonie et la fièvre typhoïde. Dans 65 0/0 des cas, sur 300 observations, il a rencontré des peptones en quantité appréciable dans l'urine; ces quantités étaient assez notables dans l'urine émise pendant la période de résorption de la pneumonie coupable.

Enfin l'auteur a cherché à démontrer la présence de ferments peptogènes dans les organes (reins, poumons de veau); mais, quoique ces expériences de peptonisation de l'albumine ou de la fibrine aient été faites en liqueur faiblement acide, l'auteur n'a pas exclu l'intervention des bactéries, dont quelques-unes accomplissent si rapidement la transformation des albuminoïdes sans provoquer des phénomènes de putréfaction proprement dite, accusés par l'apparition d'une odeur fétide (1).

(1) M. Marciano et moi, nous avons fait récemment à ce sujet quelques expériences: en ajoutant à de la fibrine mise en suspension dans l'eau, petites quantités de jus végétaux acides (ananas, citron, orange) et maintenant le mélange vers 40°, on voit la fibrine se dissoudre très rapidement; sou

Ces réserves nous paraissent nécessaires; tout en ne niant nullement l'existence de ferments peptogènes dans les tissus de l'organisme animal, nous croyons qu'aucune expérience, pas plus celles de l'auteur que les anciennes de M. Eichwald, ne les démontre. Aucun examen microscopique n'est, en effet, venu affirmer l'absence de microbes.

Ajoutons en terminant, que d'après l'auteur, la putréfaction transforme la peptone en un produit nouveau, la *ptomopeptone*. Ce corps est dénué du pouvoir rotatoire, ne précipite aucunement par l'acétate basique de plomb, est décomposé aisément par les alcalis avec formation de triméthylamine, et par les hypobromites avec dégagement d'azote. Les autres propriétés sont celles de la peptone.

A. H.

CHIMIE ANALYTIQUE

Sur le dosage du fer par le permanganate;
par MM. J. KRUTWRIG et Alb. COCHETEUX (1).

M. Cl. Zimmermann a recommandé l'emploi du sulfate manganéux dans le dosage du fer en solution chlorhydrique par le permanganate, pour éviter les erreurs pouvant résulter de la présence de l'acide chlorhydrique. Les auteurs reconnaissent l'utilité de cette intervention, mais montrent qu'elle n'est pas indispensable, à condition de ne pas employer une trop grande quantité de cet acide, qu'ils remplacent en partie par l'acide sulfurique.

ED. W.

au bout de 24 heures, la transformation en peptones est complète, le liquide ayant conservé l'odeur du fruit qui a servi à l'expérience. — L'auteur, dans son mémoire, cite des expériences semblables sur la peptonisation de la fibrine gonflée par l'acide chlorhydrique par des feuilles hachées de *Carica-papaya*, et d'autres dicotylédones. Je ne doute pas que dans ce cas encore, comme dans nos expériences, les bactéries soient la cause de la peptonisation observée, et non la présence de diastases peptogènes préexistant dans la plante.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 1534.

A. H.

Le Gérant: G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 27 JUILLET 1883.

Présidence de M. Jungfleisch.

M. RENARD, demeurant actuellement, 41, rue Claude-Bernard est nommé membre non résident.

M. l'abbé GODEFROY, professeur à l'Institut catholique, est présenté par MM. WURTZ et ŒCHSNER pour devenir membre résident.

M. GUNTZ a mesuré les chaleurs de formation du fluorure de potassium, du fluorhydrate de fluorure, et du fluorure quadrihydraté.

M. VILLIERS a étudié les combinaisons du bromure d'éthylène tétranitré. La combinaison potassique réduite au moyen de l'hydrogène sulfuré, ou du sulfhydrate d'ammonium, est transformé en une série de composés. L'un d'eux a pour formule $C^4K^2(AzO^4)^4$; le brome est donc complètement enlevé.

M. JUNGFLISCH, revenant sur la communication relative à la constitution des émétiques qu'il a présentée dans une des dernières séances, fait remarquer que les phénols en général et surtout les phénols solubles dans l'eau, tels que la résorcine, etc., empêchent dans une liqueur la précipitation de l'alumine et du sesquioxyde de fer.

MEMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Note sur la formation du sel double dans la réaction d'Anderson; par M. ŒCHSNER de CONINCK.

J'ai présenté à la Société chimique (séance du 27 avril 1883) quelques observations relatives à la formation du sel double dans la réaction d'Anderson. J'ajouterai aujourd'hui les remarques suivantes :

D'une manière générale, les conditions nécessaires à la formation du sel double sont difficiles à réaliser. Ou bien l'ébullition dure trop longtemps, ou bien elle est trop courte, et l'on obtient presque toujours le sel double mélangé avec une certaine proportion du sel modifié ou du chloroplatinate non altéré. Le sel double étant une véritable combinaison moléculaire entre ces deux sels, il faut, pour l'obtenir à l'état de pureté, que la décomposition du chloroplatinate ne dépasse pas une certaine limite. C'est cette limite qu'il est difficile d'atteindre exactement.

Si l'on compare les vitesses avec lesquelles les chloroplatinates des bases pyridiques de diverses provenances sont transformés en sels doubles par l'eau bouillante, on observe les mêmes différences que celles récemment signalées (*Bull.*, t. XL, p. 272-273) (1). Ce résultat, qui confirme mes premières observations, pouvait être prévu, car il y a connexité étroite entre la formation du sel double et celle du chloroplatinate totalement modifié.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

CHIMIE MINÉRALE.

Action du permanganate de potassium sur quelques composés du soufre; par MM. H. HÖNIG et E. ZATZEK (2).

Les auteurs ont fait de nombreuses expériences sur l'oxydation des hyposulfites, des sulfites et des sulfures alcalins, au moyen du permanganate de potassium. Voici les conclusions de leur travail.

Les hyposulfites alcalins ne sont complètement oxydés à froid par le permanganate, qu'en solution alcaline; 1 partie d'hyposulfite de sodium ($S^2O^3Na^2 + 5aq$) exige pour se transformer en sulfate

(1) On n'arrive à de bons résultats qu'en expérimentant avec des chloroplatinates très purs. Les différentes bases étaient donc soigneusement purifiées; et, lorsque leur purification présentait quelque difficulté, comme c'est le cas pour les alcaloïdes de l'huile de Dippel, le chloroplatinate délayé dans l'alcool absolu était décomposé par l'hydrogène sulfuré. Ce gaz étant chassé par l'ébullition, une seconde précipitation au moyen du chlorure de platine fournissait un sel d'une grande pureté.

(2) *Monatshfte für Chemie*, t. 4, p. 738.

1 p. 6366 de permanganate, quelle que soit la concentration des liqueurs. Le précipité qui se forme dans la réaction a sensiblement la composition constante $Mn^3H^3O^8K$.

Les sulfites alcalins sont complètement oxydés à froid, aussi bien en solution neutre qu'en solution alcaline. La quantité de permanganate nécessaire pour une oxydation complète dépend de la concentration des solutions, il est d'autant moindre que les solutions sont plus concentrées. Le précipité formé a une composition variable avec la concentration des liquides.

Le permanganate de potassium transforme à froid les sulfures et polysulfures alcalins en un mélange de soufre libre, de trithionate et de sulfate ; à l'ébullition, il ne se produit pas de sulfates.

AD. F.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'aldéhyde α - γ dichlorocrotonique, produit de condensation de l'aldéhyde monochlorée ; par M. K. NATTERER (1).

On chauffe pendant 15 heures à 100° de l'hydrate d'aldéhyde monochlorée avec une trace d'acide sulfurique : on obtient ainsi un liquide huileux, noirâtre, surnagé par une couche d'eau qui renferme l'aldéhyde non attaquée. Ce produit est décanté, lavé, distillé dans le vide, lavé de nouveau, et enfin fractionné dans un courant d'acide carbonique sous pression réduite. On recueille ainsi à 86°-87° sous une pression de 18 millimètres de l'aldéhyde α - γ -dichlorocrotonique $CH^2Cl-CH=CCl-CHO$: c'est un liquide mobile, réfringent, presque insoluble dans l'eau, doué d'une odeur pénétrante, qui se prend dans l'acide carbonique solide en une masse vitreuse. Ce corps réduit à chaud le nitrate d'argent ammoniacal.

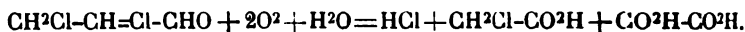
Il se combine au bisulfite de sodium, en donnant des cristaux blancs, peu solubles dans l'eau, $C^4H^4Cl^2O.SO^3NaH$, qui renferment en outre 3 ou 4 molécules d'eau.

Réduite par le fer et l'acide acétique, l'aldéhyde α - γ -dichlorocrotonique fournit de l'aldéhyde butyrique normale, de l'alcool butylique normal et un produit qui se transforme par l'action suc-

(1) *Monatshcifte für Chemie*, t. 4, p. 539.

cessive du brome et de la soude en buténylglycérine, et qui doit par conséquent être l'alcool crotonylique.

Oxydée à froid par l'acide nitrique fumant, l'aldéhyde $\alpha\gamma$ -dichlorocrotonique se convertit en un mélange d'acides oxalique et monochloracétique, suivant l'équation



L'aldéhyde $\alpha\gamma$ -dichlorocrotonique fixe à froid une molécule de brome pour se transformer en *aldéhyde $\alpha\gamma$ -dichloro- $\alpha\beta$ -dibromobutyrique normale* $\text{CH}^2\text{Cl}-\text{CHBr}-\text{CClBr}-\text{CHO}$: ce corps est un liquide d'un jaune clair, qui se prend à -78° en une masse vitreuse; il forme avec l'eau un hydrate cristallisé $\text{C}^4\text{H}^4\text{Cl}^2\text{Br}^2\text{O} + \text{H}^2\text{O}$ soluble dans l'alcool et dans l'éther et fusible à 72° ; il fournit par le bisulfite de sodium une combinaison cristallisée; enfin, traité par la soude ou la potasse, il se détruit avec formation de chlorure, de bromure, de formiate et d'une huile lourde à odeur de pétrole.

L'aldéhyde $\alpha\gamma$ -dichlorocrotonique fixe à froid une molécule de gaz chlorhydrique et se convertit ainsi en *aldéhyde trichlorobutyrique normale*. Ce corps se prend à -78° en une masse vitreuse; il est peu soluble dans l'eau, ne forme pas d'hydrate cristallisé, et se dissout avec dégagement de chaleur dans le bisulfite de sodium sans former avec ce réactif de combinaison cristallisée : oxydé à froid par l'acide nitrique, il se transforme en acide trichlorobutyrique $\text{C}^4\text{H}^3\text{Cl}^3\text{O}^2$, fusible à $73^\circ-75^\circ$. AD. F.

**Sur un dérivé de l'aldéhyde isobutylique analogue
à l'hydrobenzoïne; par M. W. FOSSEK (1).**

L'auteur donne dans ce mémoire quelques détails sur la préparation et les propriétés de quelques corps dont il avait antérieurement (t. 38, p. 276) indiqué la formation par l'action de la potasse sur l'aldéhyde isobutylique.

Di-isopropyle-glycol (2)



On mélange 200 grammes d'aldéhyde isobutylique pure avec

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 663.

(2) Nous conservons le nom donné par l'auteur, bien qu'il prête à confusion et que le composé dont il s'agit soit en réalité un di-isobutyle glycol.

400 grammes d'une solution alcoolique de potasse à 13,5 0/0 : le tout s'échauffe spontanément à 50°. On abandonne le mélange à lui-même pendant 12 heures, puis on chasse l'alcool par distillation, on étend le résidu avec de l'eau, et on épuise par l'éther. Celui-ci dissout le di-isopropylglycol, tandis que les acides formés dans la réaction restent en dissolution dans la potasse.

Le di-isopropylglycol se présente en grandes lames clinorhombiques, fusibles à 51°,5, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, moins solubles dans l'eau. Il bout à 222°-223° sous la pression ordinaire, et à 150°-151° sous une pression de 25 millimètres. Il se dissout dans une solution concentrée de chlorure de calcium, en donnant une combinaison cristallisable, qui se décompose au contact de l'eau ou de l'éther.

Il donne par le chlorure d'acétyle un dérivé diacétylé $C^8H^{18}O^2(C^2H^3O)^2$, liquide incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, et bouillant à 235°.

L'oxydation par l'acide nitrique à froid le convertit en acides carbonique, oxalique et isobutyrique. L'oxydation par le permanganate de potassium donne de l'acide acétique et un produit neutre bouillant à 122°-124° dont la composition n'a pas été établie.

Traité au réfrigérant ascendant par 3 fois son poids d'un mélange à parties égales d'eau et d'acide sulfurique, le di-isopropylglycol se transforme en un mélange de 2 corps insomères, qu'on peut isoler en épuisant le produit par l'éther et en distillant. Ces deux corps ont pour formule $C^8H^{16}O$; ce sont des liquides incolores, insolubles dans l'eau, bouillant l'un à 120°-122°, l'autre à 260°-262°.

Chauffé en tubes scellés pendant 6-8 heures avec 10 fois son poids d'acide iodhydrique fumant à 140°, le di-isopropylglycol fournit un iodure, qui se décompose par la potasse alcoolique bouillante, en donnant un carbure $C^8H^{16} = (CH^3)^2 = CH-CH=CH-CH(CH^3)^2$.

Ce corps est un liquide mobile, à odeur de pétrole, bouillant à 116-120°. Il fixe deux atomes de brome pour donner un bromure instable.

Acide $C^8H^{16}O^3$. La solution potassique que renferme les acides produits par l'action de la potasse sur l'aldéhyde isobutyrique, a été sursaturée par l'acide sulfurique et distillée : il passe de l'acide isobutyrique; et le résidu de la distillation abandonne à l'éther un acide ayant pour formule $C^8H^{16}O^3$. Ce dernier est

poudre cristalline blanche, fusible à 92°, très soluble dans l'alcool, moins soluble dans l'eau et dans l'éther.

Le *sel d'argent* est amorphe : le *sel de calcium* ($\text{C}^8\text{H}^{15}\text{O}^3$) $\cdot$ Ca est cristallisé ; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool ; le *sel de baryum* se décompose à 120°.

AD. F.

Action des aldéhydes de la série grasse sur l'acide malonique et le malonate d'éthyle ; par M. T. KOMNENOS (1).

PARALDÉHYDE ET ACIDE MALONIQUE. — Lorsqu'on chauffe à 100° l'acide malonique avec deux molécules de paraldehyde et son poids d'anhydride acétique, sous une augmentation de pression de 300 millimètres de mercure, il se dégage CO^2 et on obtient, en rectifiant, de l'acide crotonique distillant à 178°-184°, puis, de 270 à 290°, une huile épaisse se concrétant par le refroidissement, et qui constitue l'anhydride de l'acide éthylidène-diacétique $\text{CH}^3.\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{CH}^3.\text{CO}^2\text{H} \\ \text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H} \end{smallmatrix}$. Si l'on a employé un fort excès d'anhydride acétique, on obtient à peine des traces d'acide crotonique et du produit bouillant plus haut, mais un fort rendement de diacétate d'éthylidène (bt à 167°). On obtient, au contraire, beaucoup d'acide crotonique lorsqu'on remplace l'anhydride acétique par l'acide acétique cristallisable. Les mêmes produits ne se forment qu'en petite quantité lorsqu'on chauffe une solution aqueuse d'acide malonique avec de l'aldéhyde en tubes scellés.

L'*anhydride éthylidène-diacétique* $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^3$ distille après rectification à 282°-284°. Il fond à 46° et cristallise dans le sulfure de carbone en prismes déliés blancs. Sa densité de vapeur confirme la formule $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^3$. Il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, mais en s'hydratant, il ne cristallise plus par le refroidissement. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, à peine soluble dans le pétrole léger, soluble seulement à chaud dans le sulfure de carbone.

L'*acide éthylidène-diacétique* $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^4$ est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, peu soluble dans la benzine et dans le chloroforme. Il cristallise dans le chloroforme bouillant, additionné de CS^2 , en prismes ou en tables incolores et brillantes, qui fondent à 85°-86°. La distillation le dédouble en eau et en anhydride.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 248, p. 145 à 169.

Le sel de calcium $C^6H^8O^4Ca$ est une masse cristalline blanche, soluble dans l'eau.

Le sel de plomb $C^6H^8O^4Pb + \frac{1}{2} H^2O$ cristallise en petites aiguilles orthorhombiques. Ses sels solubles donnent avec Fe^2Cl^6 un précipité volumineux brun; avec le nitrate mercureux et le sous-acétate de plomb, des précipités blancs; les autres sels métalliques ne sont pas précipités.

L'auteur envisage cet acide comme l'acide β -méthylglutarique.

ALDÉHYDE ET MALONATE D'ÉTHYLE. — Lorsqu'on chauffe à 170° le malonate d'éthyle avec un excès de paraldéhyde et de l'anhydride acétique, puis, qu'on distille, on obtient, suivant M. Crismer, comme produit principal, un corps passant à 215° - 224° , et qui constitue l'éther de l'acide éthylidène-malonique (isomère des acides itaconique, etc.), $CH^3.CH=C < \begin{matrix} COOC^2H^5 \\ COOC^2H^5 \end{matrix}$. Il vaut mieux employer l'aldéhyde elle-même (2 molécules) et 1 $1/2$ molécule d'anhydride acétique pour une molécule d'éther malonique. On opère à 100° en tubes scellés, puis on rectifie le produit à la trompe. Le nouvel éther distille à 115 - 118° sous une pression de 17 millimètres. Sa densité à 15° est égale à 1,0435. Il possède une odeur camphrée.

Après la distillation de cet éther, il reste une huile épaisse, qu'on ne peut distiller sous la pression ordinaire, et qui passe, sous une pression de 20 millimètres, à la température de 209° - 212° .

C'est l'éther éthylidène dimalonique $CH^3.CH < \begin{matrix} CH(CO^2C^2H^5)^2 \\ CH(CO^2C^2H^5)^2 \end{matrix}$, qui résulte de la condensation de 2 molécules d'éther malonique et de 1 molécule d'aldéhyde; néanmoins, il ne se forme pas directement lorsqu'on emploie ces proportions. On observe surtout sa formation lorsque le premier éther a été distillé, non dans le vide, mais sous la pression ordinaire: il résulte de la réaction secondaire d'une molécule d'éther malonique sur la molécule d'éther éthylidène-malonique formé en premier lieu.

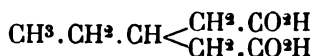
Saponification de l'éthylidène-malonate d'éthyle. La molécule de cet éther est décomposée à froid par l'eau de baryte. On obtient des sels barytiques insolubles ou peu solubles, entre autres le malonate, et un sel soluble, précipitable par l'alco-sel d'argent correspondant à pour composition $C^8H^8O^5A$.

sels sont amorphes. L'auteur pense que ce sont les sels d'un acide oxéthylmalonique $\text{CH}^3.\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CO}^2\text{H})^2$.

La potasse alcoolique paraît fournir d'abord l'éthylidène-malonate de potassium; mais par suite d'un dédoublement secondaire, il se forme du malonate qui, réagissant sur l'éthylidène-malonate, le transforme en éthylidène-dimalonate. Si l'on soumet à la distillation les acides mis en liberté, on obtient comme produit principal l'acide éthylidène-diacétique. La saponification de l'éthylidène-dimalonate d'éthyle par la potasse conduit au même résultat.

ALDÉHYDE PROPIONIQUE ET ACIDE MALONIQUE. — En opérant comme avec l'aldéhyde ordinaire, on obtient les acides propylidénacétique et propylidène-diacétique. L'acide *propylidénacétique* $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}^2\text{H}$ (isomère des acides tiglique, allylacétique, etc.) est un liquide incolore, doué d'une odeur crotonique, peu soluble dans l'eau, encore liquide à 15°. Sa densité est égale à 0,9922. Il distille à 194°-198°. Son sel d'argent $\text{C}^5\text{H}^7\text{AgO}^2$ est un précipité peu soluble.

L'acide *propylidène-diacétique* ou β -éthylglutarique

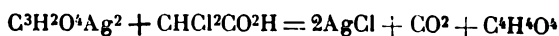


est contenu dans les portions du produit passant de 240° à 300°. On soumet cette portion à la distillation dans la vapeur d'eau; on évapore ensuite le résidu au bain-marie, et on le fait cristalliser dans le chloroforme, qui abandonne l'acide propylidène-diacétique en petits prismes fusibles à 66°-67°. Cet acide est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme.

MÉTHYLAL ET ACIDE MALONIQUE. — Cette réaction n'a pas fourni de résultats.

CHLORAL ET ÉTHER MALONIQUE. — Chauffés avec de l'anhydride acétique, ces corps fournissent l'éther *trichloréthylidène-malonique* $\text{CCl}^3.\text{CH}=\text{C}(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)^2$, qui constitue un liquide épais, distillant à 160°-164°, sous une pression de 23 millimètres.

Acide dichloracétique et acide malonique. Lorsqu'on fait bouillir le malonate d'argent avec une molécule d'acide dichloracétique en solution aqueuse, il se forme du chlorure d'argent, et il se dégage de l'acide carbonique. La solution renferme de l'acide *fumarique*, formé d'après l'équation :



Condensation de l'acéto-acétate d'éthyle avec les aldéhydes ;
par MM. L. CLAISEN et F.-S. MATTHEWS (1).

L'éther acéto-acétique $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{.CO}^2\text{C}^2\text{H}_5$ s'unit aisément aux aldéhydes, dont le reste se substitue à l'hydrogène du groupe CH_2 . C'est ainsi que l'aldéhyde acétique donne naissance à l'éther acétaldéhydénacétique $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{.CH} \\ \text{CH}_3\text{.CO} \end{matrix} \gtrsim \text{C-CO}^2\text{C}^2\text{H}_5$, déjà décrit par l'un des auteurs.

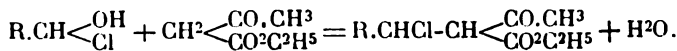
L'éther acéto-butylidénacétique $\text{C}^6\text{H}_8(\text{C}^4\text{H}_8\text{O})\text{O}^3$, obtenu de même en faisant passer un courant de gaz HCl dans un mélange d'éther acéto-acétique et d'aldéhyde isobutylique, est un liquide incolore, distillant à $219^\circ\text{-}222^\circ$, doué d'une odeur de menthe. L'éther acétisoamylidénacétique $\text{C}^6\text{H}_8(\text{C}^5\text{H}_{10})\text{O}^3$, obtenu avec le valéral, distille à $237^\circ\text{-}241^\circ$. Densité = 0,9612.

L'éther acétotrichloréthylidénacétique $\text{C}^6\text{H}_8(\text{CCl}_3\text{.CH})\text{O}^3$ s'obtient en chauffant à 150° , avec de l'anhydride acétique, un mélange de chloral et d'acéto-acétate d'éthyle. C'est une huile épaisse, qu'on ne peut distiller que dans le vide. Densité = 1,342.

L'éther acétallylidénacétique est une huile épaisse qui se décompose même par la distillation dans le vide.

Ether acétofurfurolacétique $\text{C}^6\text{H}_8(\text{C}^5\text{H}_4\text{O})\text{O}^3$. On chauffe à 150° un mélange de furfurol, d'éther acéto-acétique et d'anhydride acétique. Il cristallise après distillation dans le vide, en tables orthorhombiques brillantes, fusibles à $62^\circ\text{-}62^\circ,5$, solubles dans l'alcool, la benzine, le chloroforme, moins solubles dans l'éther. Il distille à $188^\circ\text{-}189^\circ$, sous une pression de 30 millimètres.

Dans les condensations ci-dessus effectuées avec l'intervention de HCl , le produit immédiat est un composé chloré qui ne se décompose complètement que par la distillation en donnant HCl et l'éther condensé. On peut admettre que l'aldéhyde $\text{R.CO}^2\text{H}$ se transforme d'abord en chlorhydrine R.CH(OH)Cl , qui réagit ensuite sur l'éther acéto-acétique :



On peut isoler le produit chloré ainsi formé en abandonnant le mélange à lui-même, le saturant de nouveau de gaz chlorhydrique, à plusieurs reprises et à quelques jours d'intervalle. On

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 248, p. 170 à 185.

verse alors la masse dans de l'eau à 0°, on lave le produit solidifié à l'eau, puis avec un peu de pétrole. Dans le cas de la combinaison benzaldéhydrique, il se forme des combinaisons chlorées isomériques, $C^{13}H^{15}ClO^3$, l'une soluble dans le pétrole bouillant et cristallisable en prisines fusibles à 40°-41°; l'autre, beaucoup moins soluble et fondant à 71°-72°. L'une et l'autre se décomposent à l'air humide en émettant de l'acide chlorhydrique.

Aldéhyde benzoïque et éthylacétoacétate d'éthyle. En saturant un mélange de ces deux corps par HCl, on obtient, après huit ou dix jours, une huile épaisse qui, lavée à l'eau, séchée et distillée dans le vide, fournit entre 205 et 220° (pression de 22 millimètres) l'*éther benzalacététhylacétique* ou *cinnamyléthylacétique*, $C^6H^5.CH=CH.CO.CH-CO^2C^2H^5$.



On obtient de même, avec le diéthylacéto-acétate d'éthyle, l'*éther benzalacétodiéthylacétique* ou *cinnamyle-diéthylacétique* $C^6H^5.CH=CH.C(C^2H^5)^2.CO^2C^2H^5$. C'est une masse cristalline incolore, fusible à 101°-102°, soluble dans l'éther et dans le chloroforme, peu soluble dans l'alcool, et distillant à 200°-205° sous une pression de 16 millimètres. Cet éther fixe Br^2 en donnant le *dibromure* $C^{17}H^{22}Br^2O^3$, qui cristallise dans l'alcool ou dans le pétrole en petits prismes incolores, fondant à 55°.

On obtient le même éther en traitant l'éther cinnamyl-éthylacétique par l'éthylate de sodium et l'iodure d'éthyle.

ED. W.

Sur la formation de l'acétol à l'aide du sucre;

par MM. A. EMMERLING et G. LOGES (1).

L'action de la potasse solide sur le glucose en fusion est très énergique. Il se dégage des vapeurs empyreumatiques et il distille un liquide qui réduit à froid la liqueur de Fehling. Il faut employer 1 partie de potasse pour 2 parties de glucose. En rectifiant le produit distillé, on obtient un liquide passant à 80° et que les auteurs se proposent d'étudier. Le résidu renferme un acide et le corps réducteur. Ce dernier est analogue à l'acétol (l'alcool de l'acétone $CH^3-CO-CH^2OH$, voir t. 35, p. 611); mais la difficulté que l'on éprouve à purifier ce corps a forcé les auteurs à recourir à une voie indirecte pour établir l'identité. Pour

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 837.

cela, ils ont comparé les produits d'oxydation fournis dans les deux cas : acide carbonique et acide acétique. L'acétol de l'acétone donne 1 molécule CO^2 et 1 molécule $\text{CH}^3.\text{CO}^2\text{H}$; le produit dérivé du glucose a donné seulement un peu plus d'acide acétique. Il a en outre réduit 2^{sr} 25 d'oxyde de cuivre, au lieu de 2^{sr} 14 qu'exige la théorie. Ces résultats ne laissent pas de doute sur l'identité avec l'acétol du dérivé réducteur ci-dessus.

Le sucre de canne fondu est attaqué encore plus énergiquement que le glucose par la potasse solide (il ne faut prendre que 15 p. KHO par 75 p. de sucre); on obtient le même produit réducteur.

ED. W.

Action du phénylsénévol sur les acides gras amidés ;
par M. Ossian ASCHAN (1).

Lorsqu'on chauffe molécule à molécule de l'alanine avec du phénylsénévol (pas au delà de 140°), et qu'on reprend la masse fondue par l'alcool bouillant, on obtient par le refroidissement de petits cristaux prismatiques, fusibles à 184° , dont la composition répond à la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{OS}$. Ce corps est formé d'après l'équation :



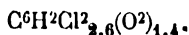
Il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone. Il se dissout dans les alcalis et en est de nouveau séparé par les acides.

Le glyocolle et la leucine conduisent de même aux composés $\text{C}^9\text{H}^8\text{Az}^2\text{OS}$ et $\text{C}^{13}\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{OS}$. Le composé $\text{C}^9\text{H}^8\text{Az}^2\text{OS}$ est jaune; il se décompose vers 200° , sans fondre. Le corps dérivé de la leucine fond à 179° .

ED. W.

Sur les dérivés chlorés et bromés de la quinone ;
par M. S. LEVY (2).

L'auteur s'est proposé d'étudier les divers isomères que l'on peut obtenir par l'action du brome sur les dichloroquinones. Il a commencé par les dérivés de la *m. dichloroquinone*



Celle-ci a été préparée suivant les indications de Weselsky (ac-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 1544.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 1444.

verse alors la masse dans de l'eau à 0°, on lave le produit distillé à l'eau, puis avec un peu de pétrole. Dans le cas de la binaison benzaldéhydrique, il se forme des combinaisons chéimériques, $C^{13}H^{13}ClO^3$, l'une soluble dans le pétrole bouillant et cristallisable en prismes fusibles à 40°-41°; l'autre, beaucoup moins soluble et fondant à 71°-72°. L'une et l'autre se décomposent à l'air humide en émettant de l'acide chlorhydrique.

Aldéhyde benzoïque et éthylacétoacétate d'éthyle. En salant un mélange de ces deux corps par HCl, on obtient, après dix jours, une huile épaisse qui, lavée à l'eau, séchée et distillée dans le vide, fournit entre 205 et 220° (pression de 22 millimètres) l'éther benzalacététhylacétique ou cinnamyléthylacétique $C^6H^5.CH=CH.CO.CH(CO^2C^2H^5)^2$.



On obtient de même, avec le diéthylacéto-acétate d'éthyle l'éther benzalacétodiéthylacétique ou cinnamyle-diéthylacétique $C^6H^5.CH=CH.C(C^2H^5)^2.CO^2C^2H^5$. C'est une masse cristalline incolore, fusible à 101°-102°, soluble dans l'éther et dans le chloroforme, peu soluble dans l'alcool, et distillant à 200°-205° à une pression de 16 millimètres. Cet éther fixe Br^2 en donnant le dibromure $C^{17}H^{22}Br^2O^3$, qui cristallise dans l'alcool ou dans le pétrole en petits prismes incolores, fondant à 55°.

On obtient le même éther en traitant l'éther cinnamyl-acétique par l'éthylate de sodium et l'iodure d'éthyle.

ED. W.

Sur la formation de l'acétol à l'aide du sucre;

par MM. A. ENNERLING et G. LOGES (1).

L'action de la potasse solide sur le glucose en fusion est énergique. Il se dégage des vapeurs empyreumatiques et il distille un liquide qui réduit à froid la liqueur de Fehling. On emploie 1 partie de potasse pour 2 parties de glucose. En distillant le produit distillé, on obtient un liquide passant à l'ébullition que les auteurs se proposent d'étudier. Le résidu renferme de l'acide et le corps réducteur. Ce dernier est analogue à l'acétol de l'acétone $CH_3.CO.CH^2OH$, voir t. 33, p. 611); la difficulté que l'on éprouve à purifier ce corps a forcé les auteurs à recourir à une voie indirecte pour établir l'identité. I

(1) *Zeitschrift für chemische Physik* t. 16, p. 337.

tion de Az^2O^3 sur le trichlorophénol) et offre les caractères que lui a reconnus M. A. Faust. Elle cristallise surtout bien dans la ligroïne ou la benzène.

Ses cristaux sont jaunes et appartiennent au type orthorhombique. L'hydrodichloroquinone correspondante donne un dérivé diacétylé fusible à $66^\circ 5$ et cristallisant dans l'alcool faible en aiguilles déliées et soyeuses. Le dérivé dibenzoïque cristallise en aiguilles opaques, qui fondent à 105° .

m. Dichloro-m. dibromoquinone $\text{C}^6 \left\{ \begin{array}{l} \text{O}^2 \text{ (1.4)} \\ \text{Cl}^2 \text{ (2.6)} \\ \text{Br}^2 \text{ (3.5)} \end{array} \right.$ — On l'obtient fa-

cilement en faisant bouillir la dichloroquinone avec du brome, l'un et l'autre en solution acétique. Elle se sépare aussitôt en lamelles d'un jaune d'or et cristallise dans la benzène en tables clinorhombiques orangées, ressemblant à la tétrachloroquinone. Rapport des axes 1,445 : 1 : 3,0286; inclinaison = $74^\circ 31'$.

m. dichloro-m. dibromhydroquinone $\text{C}^6\text{Cl}^2\text{Br}^2(\text{OH})^2$. — On l'obtient par l'action du chlorure stanneux sur le dérivé précédent. Elle est identique avec le produit obtenu par M. Krause en traitant la quinonedichlorodiimide par le brome. Elle cristallise dans le chloroforme alcoolique en cristaux prismatiques clinorhombiques, isomorphes avec ceux de la tétrachlorhydroquinone. Elle distille à 230° .

Acide chlorobromanilique $\text{C}^6\text{ClBr}(\text{OH})^2\text{O}^2$. — Obtenu en traitant la m. dichloro-m. dibromoquinone par la potasse, il est identique avec celui décrit par M. Krause. ED. W.

Recherches sur la quinone; par M. Bern. SCHEID (1).

Après avoir rappelé les opinions qui ont été successivement émises sur la constitution de la quinone, l'auteur soulève la question de savoir si ce composé ne renferme pas un groupe hydroxyle; les expériences suivantes ont été entreprises pour répondre à cette question :

Action du trichlorure de phosphore sur la quinone. — Cette action devient très énergique vers 40° . Si l'on emploie 2 molécules PCl^3 pour 1 molécule de quinone, on obtient un produit sirupeux épais, qui, chauffé à 100° dans un courant de gaz carbonique sec, a pour composition $\text{C}^{12}\text{H}^7\text{O}^4\text{P}^3\text{Cl}^8$. Ce produit est

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 248, p. 195 à 231.

décomposé par l'eau avec formation de *chlorhydroquinone*, accompagnée d'un peu de *dichlorhydroquinone*.

Trichlorure de phosphore et hydroquinone. — La réaction ne s'effectue qu'à la température d'ébullition de PCl_3 , avec dégagement de HCl . Une seule molécule de PCl_3 entre en réaction. Le produit obtenu est un liquide épais, ayant à peu près pour composition $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^2\text{PCl}^3$ (le dosage du phosphore s'accorde plutôt avec $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^2\text{P}^2\text{Cl}^4$). L'auteur croit pouvoir assigner à ce produit la constitution $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{OPCl}^3 \\ \text{OH} \end{Bmatrix}$ et pense qu'il est mélangé au corps $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OPCl}^3)^2$. Quoiqu'il en soit, le produit est décomposé par l'eau en donnant HCl , de l'acide phosphoreux et de l'hydroquinone. L'action de l'éthylate de sodium fournit un liquide non chloré, mais phosphoré, distillant entre 200° et 215° ou se décomposant, c'est sans doute l'éther correspondant



Oxychlorure de phosphore et quinone. — La réaction devient énergique à 80° , les produits formés sont décomposés par l'eau avec production de *chlorhydroquinone* avec un peu de *dichlorhydroquinone* et un corps noir-vert dont la composition est représentée par les rapports $\text{C}^{24}\text{H}^{14}\text{O}^{11}$.

Chlorure d'acétyle et quinone. — La réaction a été effectuée en vase clos, à la température ordinaire. Il se produit du gaz chlorhydrique et une masse cristalline qui, débarrassée au bain-marie de l'excès de chlorure d'acétyle, fond à 58° . Ce composé est la *chlorodiacétylhydroquinone* $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})^2$, sublimable en lamelles incolores. L'eau ne la décompose pas, mais elle élève son point de fusion à 99° en lui enlevant les dernières traces de chlorure d'acétyle; la composition ne se trouve pas modifiée. On obtient le même produit en traitant la *chlorhydroquinone* $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{OH})^2$ par le chlorure d'acétyle. L'hydroquinone, elle-même, fournit par cette réaction la *diacétylhydroquinone* fusible à 121° . L'auteur conclut de ces faits que la quinone renferme un groupe hydroxyle, le second atome d'oxygène étant lié à deux atomes de carbone.

Anhydride acétique et quinone. — La réaction, qui ne s'établit qu'à 200° , donne naissance à la *diacétylhydroquinone*, comme l'ont déjà observé MM. Sarauw et Hesse.

Réaction de la chlorodiacétylhydroquinone. Dans l'idée d'ar-

river à un dérivé *triacétylé*, l'auteur a soumis ce composé à l'action des acétates d'argent, de plomb ou de sodium, mais les résultats sont restés négatifs, ainsi que les essais tentés pour obtenir un *triphénol* par l'action de la potasse.

Action de la chaleur et de l'eau sur la quinone. — La quinone se décompose à 170° en tubes scellés; elle noircit et le résidu renferme de l'hydroquinone et de la quinhydrone. L'eau purgée d'air agit à 100° comme la chaleur seule.

Le *phosgène* n'agit sur la quinone et sur l'hydroquinone qu'à une température élevée (150°); la décomposition est profonde. La *chlorhydrine sulfurique* décompose complètement la quinone. Elle paraît fournir divers dérivés sulfoniques en agissant sur l'hydroquinone.

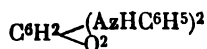
ED. W.

Action des amines sur la quinone;
par MM. A. HEBEBRAND et TH. ZINCKE (1).

Action de l'ammoniaque. — En agissant sur la quinone, le gaz ammoniac sec fournit de la quinhydrone et de l'hydroquinone, en même temps qu'un corps noir, d'apparence cristalline. La composition de ce corps, qui dégage AzH^3 par l'action de la potasse, répond à la formule $C^{12}H^9AzO^4$.

Si l'ammoniaque agit en solution étherée, il se forme un corps brun amorphe doué des mêmes caractères que le corps noir ci-dessus, et ayant pour composition $C^6H^3(AzH^3)O^3$, mais dont le poids moléculaire est sans doute plus élevé. La nature de ces combinaisons n'a pas pu être établie.

Action de l'aniline. — Cette solution, déjà étudiée par M. A. W. Hofmann, donne naissance à la *dianilidoquinone*.



Ce corps, à peine soluble dans l'alcool bouillant, cristallise dans l'acide acétique bouillant ou dans l'aniline en lamelles violettes infusibles, mais sublimables, sans caractère basique. En présence de l'acide acétique et de l'acide azotique, l'acide azoteux le convertit en un composé orangé, un peu soluble dans l'acide acétique bouillant seulement, d'où il cristallise; il fond alors à 245°. La composition de ce dérivé se rapproche beaucoup de la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 40, p. 1555.

formule $C^6H(AzO) \left\{ \begin{array}{c} O^2 \\ (AzH.C^6H^4.AzO^2)_2 \end{array} \right.$. Les alcalis dissolvent ce produit mais en le décomposant et en séparant de la nitraniline (ortho et para).

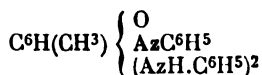
Action des nitranilines. — On obtient facilement les dinitranilides des quinones, mais ces dérivés ne sont pas modifiés par l'acide azoteux. Néanmoins l'orthonitranilide fournit la *dinitranilido-dinitroquinone* lorsqu'on traite sa solution acétique par l'acide azoteux, en présence d'acide azotique. Ce nouveau composé est analogue à celui décrit plus haut et est décomposé de même par les alcalis. Le composé alcalin produit n'a pu être purifié.

Les *toluidines* agissent comme l'aniline ; le dérivé *para* est peu soluble ; le dérivé *ortho* l'est davantage et est fusible sans décomposition.

ED. W

Action des amines sur la toluquinone ;
par MM. D.-V. HAGEN et Th. ZINCKE (1).

La toluquinone se comporte comme la benzoquinone à l'égard des amines. La solution alcoolique donne avec l'aniline la *dianilido-toluquinone* $C^6H(CH^3) \left\{ \begin{array}{c} O^2 \\ (AzH.C^6H^5)_2 \end{array} \right.$ en même temps que la *monanilide*. En solution acétique, on obtient de préférence la *trianilide*



La dianilide est facilement convertie en *anilidoxytoluquinone* et en *dioxytoluquinone*. La trianilide en solution alcoolique acide, échange par contre le premier reste $(AzH.C^6H^5)$ contre un radical oxy alcoolique.

Dianilidotoluquinone. — Elle fond à 232°-233°. Elle est peu soluble dans l'alcool bouillant d'où elle se dépose en petites aiguilles brunâtres ; elle est plus soluble dans l'acide acétique. L'acide sulfurique la dissout avec une couleur rouge ; l'eau la précipite inaltérée de cette solution.

La *monanilide* est soluble dans l'alcool froid et cristallise dans l'alcool aqueux en petites aiguilles brillantes, rouges, fusibles à 144°-145°.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 40, p. 1559.

Anilidoxytoluquinone $C^6(CH^3) \begin{Bmatrix} O^2 \\ OH \\ AzH.C^6H^5 \end{Bmatrix}$. — Elle se forme

lorsqu'on fait bouillir la dianilide avec de l'alcool renfermant 20 0/0 d'acide sulfurique. Elle cristallise dans l'alcool ou l'acide acétique en aiguilles brillantes, d'un bleu foncé, se décomposant à 250°. Elle donne des sels alcalins solubles; les sels de Ba, Cu Ag sont insolubles.

Dianilidotoluquinonanilide. — Cette trianilide se produit lorsqu'on traite la toluquinone, dissoute dans l'alcool et l'acide acétique, par l'aniline. On la sépare des autres anilides en la dissolvant dans une petite quantité d'acide chlorhydrique alcoolique, puis la précipitant par AzH^3 . Elle se présente en lamelles bleuâtres, solubles dans l'alcool bouillant, fusibles à 167°. Son *iodhydrate*, peu soluble dans l'eau, cristallise dans l'alcool en cristaux durs, et brillants; le *bromhydrate* cristallise en aiguilles vertes. Le *chloroplatinate* $(C^{25}H^{31}Az^3OCl^2)PtCl^4$ cristallise en petits prismes foncés.

Anilidéthoxytoluquinonanilide $C^7H^4(OC^2H^5) \begin{Bmatrix} AzCH^6H^5 \\ AzH.C^6H^5 \\ O \end{Bmatrix}$. — Elle

se forme en même temps que le dérivé hydroxylé correspondant lorsqu'on chauffe la trianilide avec l'acide sulfurique alcoolique. L'addition d'eau précipite le dérivé hydroxylé. La solution filtrée bleue laisse déposer le produit oxéthylé lorsqu'on y ajoute de l'ammoniaque. Ce produit cristallise dans l'alcool en aiguilles soyeuses, qui fondent à 115°-116°. C'est une base assez forte, les solutions de ses sels sont bleues; la solution dans SO^4H^2 concentré est verte; une grande quantité d'eau décompose ces sels. L'*iodhydrate*, peu soluble dans l'eau, cristallise dans l'alcool en lamelles d'un bleu foncé. Il en est de même de l'azotate. Le sulfate et le chlorhydrate sont très solubles dans l'eau. Le *chloroplatinate* $(C^{21}H^{30}Az^3O^2HCl)^2PtCl^4$ forme des cristaux grenus bleus.

La combinaison *oxyméthylée* cristallise dans l'alcool en aiguilles déliées, d'un brun rouge, fusibles à 131°. La combinaison *oxyisobutylique* fond à 117° et cristallise en petites aiguilles rouges.

Le dérivé hydroxylé $C^7H^4(OH) \begin{Bmatrix} O \\ Az.C^6H^5 \\ AzH.C^6H^5 \end{Bmatrix}$ signalé plus haut, cristallise dans l'acide acétique chaud en aiguilles brunâtres,

solubles dans SO^4H^2 avec une couleur verte ; chauffé, il se décompose sans fondre. Il donne des combinaisons métalliques peu solubles ou insolubles ; il possède d'autre part un caractère basique faible.

Dioxytoluquinone $\text{C}^7\text{H}^4 \begin{Bmatrix} \text{O}^2 \\ (\text{OH})^2 \end{Bmatrix}$. — Elle se forme par l'action prolongée de la potasse très étendue sur les dérivés alcooliques ci-dessus. On la précipite par un acide et on l'isole par l'éther. Elle se sublime en lames brillantes, d'un jaune brunâtre, fusibles à 177° . Elle est soluble dans la plupart des dissolvants. Ses sels sont peu caractéristiques et forment des précipités peu solubles. Les sels alcalins sont très solubles ; le sel de calcium forme de petits cristaux foncés.

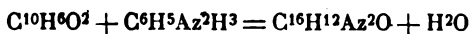
ED. W

Sur les dérivés phénylhydraziniques des quinones ;
par M. Th. ZINCKE (1).

La quinone, la toluquinone et la thymoquinone réagissent énergiquement et avec effervescence sur une solution alcoolique de phénylhydrazine ; l'eau précipite de la solution des produits résineux qui n'ont pas été examinés. La naphthoquinone- β , la phénanthraquinone, l' α -oxynaphthoquinone, etc., donnent par contre des produits cristallisables. L'anthraquinone est sans action.

β -Naphthoquinone - phénylhydrazine. — Pour l'obtenir, on ajoute une solution aqueuse de chlorhydrate de phénylhydrazine à la quinone arrosée d'alcool ou d'acide acétique. La solution devient rouge, dégage des gaz et laisse déposer de petites aiguilles rouges qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool.

Les cristaux obtenus fondent à 138° ; ils sont solubles dans l'alcool bouillant, insolubles dans l'eau, un peu solubles dans les alcalis étendus et dans les acides étendus, mais sous forme de combinaisons. L'acide sulfurique concentré dissout ce corps avec une couleur violette ; la solution est précipitée par l'eau. Ce produit, qui a pour composition $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}$, paraît être produit d'après l'équation :



Il se forme en outre une combinaison cristallisée blanche, qui n'a pas encore été étudiée.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 1563.

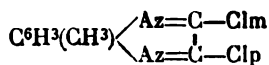
La combinaison fournie par la *phénanthraquinone*, avec l'aide de la chaleur, $C^{20}H^{14}Az^2O$, se dépose en larges aiguilles rouge clair, peu solubles dans l'alcool bouillant, plus solubles dans l'acide acétique bouillant. Elles fondent à 165° . L'acide sulfurique concentré les dissout avec une couleur violette; l'eau les précipite sans altération.

ED. W.

Sur quelques dérivés de l'acide anhydramido-oxalyltoluidique,
par M. O. HINSBERG (1).

Cet acide, qui se forme par la réduction de l'acide *m. p.* nitroxaloluidique ou de la *p. m.* nitroxatoluide, s'obtient aussi par l'action de la chaleur ou de l'acide acétique bouillant sur l'oxalate acide du diamidotoluène; le rendement est théorique.

Le sel d'argent, assez peu stable, ne réagit pas nettement sur l'iodure de méthyle, le chlorure de benzyle, etc. Par contre le perchlorure de phosphore réagit sur l'acide libre, vers 160° . Le produit fondu se prend par le refroidissement en une masse cristalline radiée qui, dissoute dans le chloroforme, l'alcool ou l'éther de pétrole, cristallise en aiguilles blanches, insolubles dans l'eau et fusibles à 114° - 115° . C'est le *chlorure*.



L'eau bouillante, les alcalis étendus, l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique, l'oxyde ou l'azotate d'argent sont sans action sur ce chlorure. La potasse alcoolique produit un corps fusible à 40° , renfermant encore du chlore. La potasse concentrée enfin régénère l'acide primitif.

En réduisant le chlorure, dissous dans l'acide acétique, par le zinc ou par l'acide iodhydrique, on obtient une solution bleue, mais cette matière colorante est instable; l'eau la décompose en donnant un composé incolore, neutre, pouvant régénérer le corps bleu par réduction. L'auteur a cherché vainement à obtenir

le produit de réduction $C^6H^3(CH^3) \begin{cases} \text{Az}=\text{CH} \\ \text{Az}=\text{CH} \end{cases}$, isomérique avec la

cinnoline de M. Richter.

ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 18, p. 1531.

Action de l'aldéhyde benzoïque sur l'acide et sur l'éther maloniques; par MM. L. CLAISEN et L. CRISMER (1).

M. Claisen a montré que l'aldéhyde benzoïque réagit sur l'éther malonique en produisant l'éther benzylidène-malonique ou *benzalmalonique* (t. 36, p. 357), $C^6H^5.CH=C(CO^2C^2H^5)^2$. L'acide benzalmalonique est un acide cinnamocarbonique dans lequel les deux groupes CO^2H sont réunis par un seul atome de carbone. Cet acide est isomérique avec l'acide phénylfumarique de MM. Richter et Barisch.

Pour obtenir l'éther benzalmalonique, on fait agir HCl gazeux sur un mélange, refroidi à 0°, d'aldéhyde benzoïque et d'éther malonique; après six ou huit jours de contact, on évapore au bain-marie dans un courant de CO^2 , et on distille finalement le résidu dans une atmosphère raréfiée. On peut aussi chauffer le mélange d'aldéhyde et d'éther malonique avec de l'anhydride acétique, à 150°, en tubes scellés, puis rectifier le produit. Cet éther benzalmalonique est un liquide épais (densité = 1,1105), distillant vers 200°, sous une pression de 13 à 14 millimètres; sous la pression normale, il distille à 308°-312°. Il est soluble dans les dissolvants organiques, insoluble dans l'eau. Dissous dans le chloroforme, il se combine lentement au brome. Il absorbe énergiquement l'acide iodhydrique gazeux. La baryte bouillante le saponifie.

Le produit de la saponification, traité par HCl, fournit un acide solide blanc, soluble dans l'éther, en partie soluble dans la benzine ou le chloroforme. La partie soluble est de l'*acide cinnamique*; la portion insoluble constitue l'*acide benzalmalonique* $C^{10}H^8O^4$. En même temps une partie du produit se dédouble en aldéhyde benzoïque et acide malonique.

L'acide benzalmalonique s'obtient plus aisément en chauffant au bain-marie pendant huit à dix heures, avec de l'acide acétique, un mélange de benzaldéhyde et d'acide malonique. Par le refroidissement, l'acide benzalmalonique cristallise. Cet acide est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose en gros prismes courts, incolores et brillants. Il est soluble dans l'alcool, l'acétone, moins soluble dans l'acide acétique et dans l'éther, insoluble dans la benzine, le chloroforme, la ligroïne. Il fond à 195°-196°, mais en se décomposant en CO^2

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 218, p. 129 à 144.

et acide cinnamique; l'ébullition avec l'eau le dédouble, principalement en benzaldéhyde et acide malonique. Ses sels sont plus stables; ils cristallisent en général facilement. Le *sel d'argent* $C^{10}H^6Ag^2O^4$ est un précipité blanc, à peine soluble. Le *sel de calcium* est peu soluble et cristallise en petites tables hexagonales; le *sel de baryum* est beaucoup plus soluble.

Une solution étendue de sel de sodium ne précipite pas les sels ferreux, mercuriques, de cuivre, de cobalt, d'alumine; elle donne avec le chlorure ferrique un précipité orangé, insoluble dans l'eau bouillante; avec l'acétate de plomb, un précipité blanc, d'abord amorphe, puis grenu et cristallin.

L'amalgame de sodium transforme l'acide benzalmalonique $C^6H^5.CH=C(CO^2H)$ en acide *benzylemalonique*



Cet acide, mis en liberté par l'acide sulfurique et isolé par l'éther cristallise en prismes incolores, fusibles à 117° .

Le brome n'agit sur l'acide benzalmalonique qu'en présence de l'eau, en produisant principalement de l'acide carbonique et de l'acide α -bromocinnamique, fusible à 131° - 132° .

Lorsqu'on saponifie l'éther benzalmalonique par la potasse alcoolique, on n'obtient pas l'acide benzalmalonique, mais l'*acide éthoxybenzylemalonique* $C^6H^5.CH(OC^2H^5) - CH(CO^2H)^2$, dont le sel de potassium se sépare en prismes courts. Le sel d'argent est un précipité renfermant $C^{12}H^{12}O^5Ag^2$. Le sel de baryum cristallise en petites aiguilles, très peu solubles dans l'eau bouillante. L'acide libre n'a pas pu être obtenu pur. Il est peu stable et se convertit en acide benzalmalonique à une température de 110° - 120° , ou par l'action de l'eau bouillante.

Les auteurs ont entrepris l'étude de l'action de l'aldéhyde benzoïque sur l'acide éthylmalonique. L'aldéhyde est sans action sur l'éther de cet acide, en présence de HCl.

ED. W.

Sur la triacétonalcamine; par M. Em. FISCHER (1).

L'auteur a montré naguère que la triacétonalcamine, produit de réduction de la triacétynamine est une tétraméthylloxypipéridine. Ce composé prend 1 molécule H^2O lorsqu'on le chauffe et se

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 1604.

transforme en une base $C^9H^{17}Az$ présentant une très grande ressemblance avec la pipéridine. Pour préparer cette base, que l'auteur nomme *triacétonine*, on chauffe la triacétonalcamine à 400° avec 3 parties SO^4H^2 concentré. Après une demi-heure, on ajoute de l'eau et un alcali en excès à la solution, puis on distille. La triacétonine passe avec la vapeur d'eau et se convertit en un hydrate bien cristallisé. La base séparée de cet hydrate par la potasse solide est un liquide incolore, mobile, ayant l'odeur de la pipéridine.

Le *chlorhydrate de triacétonine* $C^9H^{17}Az.HCl$ est soluble dans l'eau et dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther. Le *bromhydrate* cristallise en prismes déliés blancs, peu solubles dans l'eau froide.

La triacétonine est une base secondaire, car elle fournit une nitrosamine par l'action de l'acide azoteux.

Triacétone-méthylalcamine $C^9H^{18}Az.O.CH^3$. Les iodures alcooliques décomposent la triacétonamine, mais agissent facilement par substitution sur la triacétonalcamine. Avec l'iodure de méthyle et l'alcool méthylique, on obtient à 100° le dérivé méthylé. Le produit de la réaction, évaporé au bain-marie et traité par la potasse fournit la base sous forme d'une huile incolore qui cristallise bientôt; on l'isole par l'éther et on la fait cristalliser dans une petite quantité d'eau tiède. Elle se sépare alors en lamelles incolores, fusibles vers 60° , ces cristaux sont hydratés. La base anhydre fond à 74° , est très peu volatile à la température ordinaire et possède une forte réaction alcaline. Le chlorhydrate et le sulfate sont très solubles; le chloraurate cristallise en belles aiguilles jaunes.

L'acide sulfurique concentré enlève H^2O à cette base et la convertit en une base volatile, non oxygénée. La base méthylée se comporte comme la tropine à l'égard de l'acide formobenzoïque. La base produite n'a pas encore été étudiée. L'auteur fait ressortir l'analogie que présentent en général les dérivés de la triacétonalcamine avec ceux de la tropine. ED. W.

Action de l'éthyldichloramine sur les amines aromatiques et sur l'hydrazobenzol; par MM. A. PIERSON et C. HEUMANN (1).

L'éthyldichloramine, préparée suivant les indications de M. Tcherniak en traitant le chlorhydrate d'éthylamine par le chlo-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 18, p. 1047.

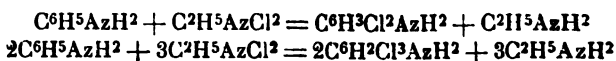
rure de chaux, réagit avec violence sur l'aniline, la toluidine, etc.

Éthyldichloramine et paratoluidine. — Pour modérer la réaction, on a ajouté peu à peu l'éthyldichloramine à la toluidine dissoute dans la ligroïne. La réaction terminée (on avait pris molécule pour molécule des deux corps), on a chassé la ligroïne par distillation, on a enlevé par HCl un peu de toluidine non transformée et on a épuisé le résidu par l'éther. En évaporant l'éther on a obtenu des aiguilles orangées, fusibles à 141° et constituant l'*azotoluol*, formé d'après l'équation :



Le produit salin est en effet formé de chlorhydrate d'éthylamine. Il ne s'est donc pas formé de dérivé azoïque mixte.

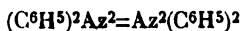
Éthyldichloramine et aniline. — Ici la réaction est toute différente et l'éthyldichloramine agit comme le chlore ; il se forme de la dichloraniline, fusible à 63°-64° et de la trichloraniline, fusible à 78°-79°, d'après les équations.



Éthyldichloramine et hydrazobenzol. — On pouvait s'attendre à la formation d'un corps $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az} < \begin{array}{c} \text{AzC}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{AzC}^6\text{H}^5 \end{array}$; mais la réaction est plus simple et a lieu d'après l'équation :



Éthyldichloramine et diphenylhydrazine. — On pouvait s'attendre à la production de tétraphényltétrazone,



d'un composé $(\text{C}^6\text{H}^5)^3\text{Az} \cdot \text{Az} = \text{AzC}^3\text{H}^5$, ou encore de diphenylamine et de chlorhydrate d'éthylamine. Le produit obtenu est différent ; il cristallise en longues aiguilles blanches, renfermant du chlore et solubles sans coloration dans l'acide sulfurique concentré.

ED. W.

Sur les dérivés ammoniacaux et sur la formule du benzile ;
par MM. Th. ZINCKE et HAENIUS (1).

L'étude des dérivés ammoniacaux de la phénanthraquinone

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 10, p. 889.

confirme la formule $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4.\text{CO} \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4.\text{CO} \end{array}$, assignée par M. Fittig à ce composé, qui se trouve ainsi en relation directe avec le benzile $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}$. Il était donc intéressant de reprendre l'étude de l'ac-
 $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}$
 tion de l'ammoniaque et des amines sur ce dernier.

D'après Laurent, le benzile fournit, sous l'influence de l'ammoniaque, trois composés différents : l'*imabenzile*, $\text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{AzO}$, la *benzilimide* $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^2$ et le *benzilam* $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{Az}$. D'après les recherches de M. Haenius, l'un des auteurs, ces composés ont pour formules $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^4$, $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^4$ et $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^2$; en outre, le benzilam est identique avec l'*azobenzile* de Zinine.

L'*imabenzile*, $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^4$, se forme très aisément, en même temps que les deux autres dérivés, lorsqu'on traite le benzile en solution alcoolique par 30 0/0 d'ammoniaque. C'est une poudre blanche, légère, insoluble dans l'alcool froid et dans l'éther, fusible à 158°-170° en se décomposant. Les produits de décomposition sont l'essence d'amandes amères, la benzilimide, le benzilam, et probablement la lophine. Traité à chaud par l'alcool, l'acide acétique, l'anhydride acétique, il fournit la benzilimide, le benzilam et du benzile. On obtient les mêmes dérivés par l'action de la potasse alcoolique ou de l'acide sulfurique concentré, ainsi que par celle de l'ammoniaque alcoolique, qui donne la lophine comme produit final. L'acide chromique fournit de l'acide benzoïque.

La *benzilimide*, isomérique avec l'imabenzile, s'obtient en traitant celui-ci par la potasse alcoolique, ou en chauffant le benzile à 100° avec de l'ammoniaque alcoolique. Elle cristallise dans l'alcool chaud en aiguilles soyeuses incolores, fusibles à 137°-139°, solubles dans l'acide acétique chaud. L'anhydride acétique, ainsi que SO^4H^2 la convertissent en *benzilam* $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^2$. Ce dernier cristallise dans l'alcool en prismes et dans l'alcool étheré en grands cristaux rhombiques jaunes. Il fond à 113°-114°, et se dissout à chaud sans décomposition dans l'acide et dans l'anhydride acétiques; c'est en quelque sorte le produit final de l'action ménagée de l'ammoniaque sur le benzile :



L'oxygène figurant dans cette équation sert à produire la benzamide qu'on rencontre parmi les produits de la réaction.

Aucun des produits ci-dessus ne possède des caractères basiques. Leur complication moléculaire montre que le benzile et la phénanthraquinone se comportent de façon très différente à l'égard de AzH_3 . On peut donc se demander si l'un et l'autre représentent des diacétones, comme l'indiquent les formules rappelées plus haut. Les recherches de MM. V. Meyer et Wittenberg sur les dérivés obtenus en traitant le benzile et le glyoxal par l'hydroxylamine, tendent à démontrer que le benzile ne renferme qu'un seul groupe CO. D'autre part, M. Zincke a à peu près démontré que le benzile dérive du dibenzyle $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2$

$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2$, et non d'un carbure dissymétrique, ce qui écarte nécessairement les formules proposées par MM. Meyer et Wittenberg $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{O} \end{smallmatrix}$ et $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$ pour le benzile.

ED. W.

Sur l'isobenzile; par M. H. KLINGER (1).

L'isobenzile a été obtenu il y a longtemps par Brigel, en traitant une solution éthérée de chlorure de benzoyle par l'amalgame de sodium. L'auteur a préparé ce corps suivant les indications antérieures :

On verse peu à peu une partie de chlorure de benzoyle sur cinq à six parties d'amalgame de sodium à 5 0/0, recouvert d'éther. Après que la réaction s'est calmée, on continue à chauffer pendant deux à trois jours au bain-marie, dans un appareil à reflux. On décante ensuite la solution éthérée, on lave le résidu avec de l'éther, et on agite la solution éthérée avec de la soude et on la distille, d'abord au bain-marie pour chasser l'éther, puis dans un courant de vapeur d'eau (qui entraîne de l'acide benzoïque et de l'alcool benzoïque); on traite le résidu par la soude, puis on le redissout dans l'éther. En ajoutant de l'alcool à la nouvelle solution éthérée, on en précipite un corps jaune; on évapore de nouveau la solution au bain-marie, on redissout le résidu dans très peu d'éther, et on ajoute de nouveau de l'alcool qui précipite alors l'isobenzile en lamelles brillantes.

L'isobenzile $\text{nC}_7\text{H}_8\text{O}$ cristallise dans l'alcool en lamelles ou en aiguilles brillantes; dans l'éther, en cristaux compacts, fusibles

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 994.

à 155°-156°; les cristaux déposés de la solution alcoolique fondent d'abord à 145°, mais, après solidification, ils ne fondent plus qu'à 155°. Il se dissout assez facilement dans le sulfure de carbone, mais la solution se prend après un instant en une masse cristalline qui se redissout si l'on chauffe ou si on ajoute plus de sulfure de carbone.

Il donne avec la potasse alcoolique la réaction du benzile. Il se dissout sans modification dans le chlorure d'acétyle. Lorsqu'on traite la solution sulfocarbonique par le brome, il se convertit partiellement en benzile ordinaire; le reste fournit du bromure de benzyle.

ED. W.

**Sur la chloronaphtoquinone-nitrosanilide
et sur l'oxynaphtoquinonanilide;** par M. A. PLAGEMANN (1).

On obtient la chloronaphtoquinone-nitrosanilide



en dirigeant un courant d'acide azoteux à travers l'anilide en suspension dans l'acide acétique. L'anilide se dissout peu à peu, et est remplacée par un composé cristallin jaune; il faut éviter une trop forte élévation de température, qui provoquerait la formation d'un dérivé nitré. Le composé nitrosé sec est soluble dans l'acide acétique chaud, mais en s'altérant. Il cristallise dans la benzine brute en larges aiguilles jaunes, fusibles à 126°, peu solubles dans la benzine pure. Il se dissout dans la potasse étendue, avec une couleur brune, et en répandant une forte odeur de cyanure de phényle. En neutralisant ensuite la solution par un acide, il se dégage des vapeurs nitreuses, et il se précipite un corps jaunâtre, qui devient rapidement bleu foncé. Ce composé, qui cristallise dans l'alcool ou dans l'acide acétique en aiguilles d'un bleu indigo, constitue l'*oxynaphtoquinonanilide*



Il fond à 210°. C'est un acide faible, dont le sel ammoniacal, donne avec les solutions métalliques des précipités insolubles. Le sel de baryum est violet et soluble dans beaucoup d'eau; le sel d'argent est très altérable. Porté à l'ébullition avec de l'alcool

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 895.

Aucun des produits ci-dessus ne possède des caractères basiques. Leur complication moléculaire montre que le benzile et la phénanthraquinone se comportent de façon très différente à l'égard de AzH_3 . On peut donc se demander si l'un et l'autre représentent des diacétones, comme l'indiquent les formules rappelées plus haut. Les recherches de MM. V. Meyer et Wittenberg sur les dérivés obtenus en traitant le benzile et le glyoxal par l'hydroxylamine, tendent à démontrer que le benzile ne renferme qu'un seul groupe CO. D'autre part, M. Zincke a à peu près démontré que le benzile dérive du dibenzyle $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2$

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2$, et non d'un carbure dissymétrique, ce qui écarte nécessairement les formules proposées par MM. Meyer et Wittenberg $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{O} \end{smallmatrix}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ pour le benzile.

ED. W.

Sur l'isobenzile; par M. H. KLINGER (1).

L'isobenzile a été obtenu il y a longtemps par Brigel, en traitant une solution éthérée de chlorure de benzoyle par l'amalgame de sodium. L'auteur a préparé ce corps suivant les indications antérieures :

On verse peu à peu une partie de chlorure de benzoyle sur cinq à six parties d'amalgame de sodium à 5 0/0, recouvert d'éther. Après que la réaction s'est calmée, on continue à chauffer pendant deux à trois jours au bain-marie, dans un appareil à reflux. On décante ensuite la solution éthérée, on lave le résidu avec de l'éther, et on agite la solution éthérée avec de la soude et on la distille, d'abord au bain-marie pour chasser l'éther, puis dans un courant de vapeur d'eau (qui entraîne de l'acide benzoïque et de l'alcool benzoïque); on traite le résidu par la soude, puis on le redissout dans l'éther. En ajoutant de l'alcool à la nouvelle solution éthérée, on en précipite un corps jaune; on évapore de nouveau la solution au bain-marie, on redissout le résidu dans très peu d'éther, et on ajoute de nouveau de l'alcool qui précipite alors l'isobenzile en lamelles brillantes.

L'isobenzile $\text{nC}_7\text{H}_8\text{O}$ cristallise dans l'alcool en lamelles ou en aiguilles brillantes; dans l'éther, en cristaux compacts, fusibles

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 18, p. 994.

à 155°-156°; les cristaux déposés de la solution alcoolique fondent d'abord à 145°, mais, après solidification, ils ne fondent plus qu'à 155°. Il se dissout assez facilement dans le sulfure de carbone, mais la solution se prend après un instant en une masse cristalline qui se redissout si l'on chauffe ou si on ajoute plus de sulfure de carbone.

Il donne avec la potasse alcoolique la réaction du benzile. Il se dissout sans modification dans le chlorure d'acétyle. Lorsqu'on traite la solution sulfocarbonique par le brome, il se convertit partiellement en benzile ordinaire; le reste fournit du bromure de benzyle.

ED. W.

**Sur la chloronaphtoquinone-nitrosanilide
et sur l'oxynaphtoquinonanilide; par M. A. PLAGEMANN (1).**

On obtient la chloronaphtoquinone-nitrosanilide



en dirigeant un courant d'acide azoteux à travers l'anilide en suspension dans l'acide acétique. L'anilide se dissout peu à peu, et est remplacée par un composé cristallin jaune; il faut éviter une trop forte élévation de température, qui provoquerait la formation d'un dérivé nitré. Le composé nitrosé sec est soluble dans l'acide acétique chaud, mais en s'altérant. Il cristallise dans la benzine brute en larges aiguilles jaunes, fusibles à 126°, peu solubles dans la benzine pure. Il se dissout dans la potasse étendue, avec une couleur brune, et en répandant une forte odeur de cyanure de phényle. En neutralisant ensuite la solution par un acide, il se dégage des vapeurs nitreuses, et il se précipite un corps jaunâtre, qui devient rapidement bleu foncé. Ce composé, qui cristallise dans l'alcool ou dans l'acide acétique en aiguilles d'un bleu indigo, constitue l'*oxynaphtoquinonanilide*

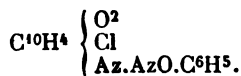


Il fond à 210°. C'est un acide faible, dont le sel ammoniacal donne avec les solutions métalliques des précipités insolubles. Le sel de baryum est violet et soluble dans beaucoup d'eau; le sel d'argent est très altérable. Porté à l'ébullition avec de l'alcool

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 895.

et de l'acide sulfurique, il se dédouble en aniline et, sans doute en dioxynaphtoquinone qu'on n'a pu isoler à l'état de pureté.

L'auteur exprime l'opinion que le composé nitrosé ci-dessus a peut-être pour constitution :



ED. W.

Sur l'oxythymoquinone dérivée de la thymoquinone-diméthylaniline; par M. M. SCHULTZ (1).

Les indications relatives à l'oxythymoquinone sont contradictoires, surtout en ce qui concerne le point de fusion. Il paraît exister, d'après ces indications, deux oxythymoquinones dérivant de deux thymoquinones isomériques. MM. Zincke et Wülffing, en dédoublant la combinaison $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{O}^2.\text{AzHCH}^3$ par HCl , ont obtenu récemment une oxythymoquinone, fusible à 174° - 175° , tandis que le produit obtenu par l'action de SO^2 et oxydation ultérieure par Fe^2Cl^6 , fond à 165° . Le produit de dédoublement direct est sans doute un dérivé de la para-thymoquinone; le second, un dérivé de l'orthoquinone. L'auteur a repris cette étude en partant de la combinaison formée par la thymoquinone et la diméthylamine $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{O}^2.\text{Az}(\text{CH}^3)^2$. Le mélange de ces deux corps en solution alcoolique se colore en violet, et la combinaison se sépare en gouttes oléagineuses d'un violet foncé lorsqu'on ajoute de l'eau au mélange. Cette combinaison est incristallisable, et peut être distillée avec la vapeur d'eau. C'est une base faible, qui se dédouble, sous l'influence des acides à chaud, en diméthylamine et oxythymoquinone. Cette dernière cristallise dans l'eau bouillante ou dans l'alcool aqueux en petites aiguilles jaunes ou brunâtres, fusibles d'une manière constante à 166° - 167° . C'est évidemment là le vrai point de fusion de l'oxythymoquinone et les points de fusion plus élevés mentionnés par divers observateurs étaient le résultat d'un mélange de dioxithymoquinone.

L'auteur espérait obtenir divers dérivés de la thymoquinone en traitant l'oxythymoquinone par les amines. L'aniline et la toluidine réagissent sur l'oxythymoquinone, mais il y a échange de 1 atome d'hydrogène et non du groupe OH contre le reste de l'amine, et l'on obtient ainsi l'oxythymoquinonanilide

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 18, p. 898.

$C^{10}H^{10}(OH)O^2.AzHC^6H^7$, qui cristallise dans l'alcool bouillant ou dans l'acide acétique étendu en petites aiguilles violet foncé, fusibles à 134° - 135° . C'est encore un acide faible, soluble dans les carbonates alcalins avec une couleur bleu violet. L'acide sulfurique alcoolique la dédouble en aniline et *dioxythymoquinone*. Un excès d'aniline la transforme à l'ébullition en un corps fusible à 158° , et qui constitue sans doute un dérivé suivant de substitution.

L'*oxythymoquino-p. toluide* ressemble à l'anilide et fond à 164° - 165° .

La méthylamine et l'éthylamine sont sans action sur l'*oxythymoquinone*.

ED. W.

Sur quelques dérivés de l'acide anthraquinone- α disulfonique ;
par MM. Ad. CLAUS et E. SCHNEIDER (1).

Pour obtenir le dérivé nitré exempt de cendres, les auteurs traitent le sel de plomb par six à huit parties d'un mélange d'acides nitrique et sulfurique fumants ; après une ébullition prolongée, on étend d'eau, on filtre et on concentre la solution filtrée. L'acide nitranthraquinone disulfonique s'obtient ainsi sous la forme d'une masse cristalline jaune, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, le chloroforme, le pétrole ; il cristallise dans l'alcool ou dans l'acide acétique en prismes allongés, qui fondent à 181° - 182° . On peut aussi traiter de même le chlorure anthraquinone-disulfonique. Les auteurs poursuivent l'étude de cet acide nitré et de ses dérivés et celle d'un autre acide nitré obtenu en même temps.

Lorsqu'on décompose l'anthraquinone- α -disulfonate de plomb par H^2S , on obtient une solution verte, qui se décolore à l'air, mais qui, concentrée dans une atmosphère d'hydrogène, laisse un résidu vert foncé. Cette couleur vire au rouge sous l'influence des alcalis. Ces phénomènes sont dus évidemment à des dérivés hydroquinoniques.

ED. W.

Sur quelques dérivés du fluorène ; par M. J. HOLNE (2).

En oxydant le dibromofluorène fusible à 166° , par l'acide chromique en présence d'acide acétique, on obtient, si l'acide chromique n'est pas en excès, une *dibromophénylacétone* $C^{12}H^6Br^2CO$ qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles jaunes, solubles

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 907.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 1081.

dans l'éther et dans la benzine et fusibles à 142°, 5. Mais si on emploie un excès d'acide chromique, on obtient un isomère fusible à 197°. La potasse en fusion agit sur cette dernière modification en donnant un *acide dibromophénylbenzoïque*

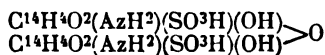


Cet acide est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine ; il cristallise en aiguilles blanches et fond à 212°. Le *tribromofluorène* fournit la dibromodiphénylacétone fusible à 197°

On obtient le *trichlorofluorène* $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3$ en traitant le fluorène dissous dans CS_2 , par le chlore. Il se présente en lamelles blanches fusibles à 147°, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, Ed. w.

Action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide α -nitranthraquinone-sulfonique ; par MM. Ad. CLAUS et H. ENGELSING (1).

Une nouvelle étude de cette réaction a fait voir que le produit obtenu est non un dérivé dioxynitré, mais un dérivé *dioxyamidé*, ce que faisaient prévoir les recherches de M. Liebermann sur l'action de SO_3H^2 sur la binitranthraquinone. En même temps qu'il y a formation de deux groupes OH dans la molécule, il y a réduction de AzO^2 en AzH^2 . Le produit violet obtenu n'est pas l'acide dioxy-amidanthraquinone-sulfonique, mais son *anhydride*.



La solution concentrée de ce corps, qui paraît presque noire, n'est pas modifiée par les acides minéraux ; mais si on la chauffe avec un alcali, la couleur vire au *bleu* et devient ensuite *rouge* lorsqu'on sursature par un acide. La couleur bleue est évidemment celle des sels basiques ; la couleur rouge, celle des sels acides ou de l'acide lui-même. Le sel de baryum basique est un précipité bleu foncé que l'acide carbonique convertit à l'ébullition en sel neutre rouge. L'acide $\text{C}_{14}\text{H}^4(\text{AzH}^2)(\text{OH})^2\text{O}^2\text{SO}^3\text{H}$, mis en liberté de son sel de baryum, est soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose sous la forme d'une poudre cristalline rouge, à reflets métalliques ; il est insoluble dans l'éther et dans la benzine. Chauffé à 300°, il se décompose sans fondre.

Lorsqu'on traite cet acide par l'amalgame de sodium, on observe d'abord la coloration bleue due à la formation du sel

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 18, p. 902.

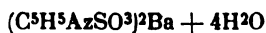
basique de sodium; puis la solution se colore en rouge; cette dernière coloration est due à une réduction, car la solution redevient bleue à l'air. Les auteurs poursuivent l'étude des produits de réduction ainsi que des produits d'oxydation de cet acide. L'acide azotique donne naissance à un acide jaune dont les sels sont pourpres.

ED. W.

Sur l'acide pyridine-monosulfonique;

par **MM. O. FISCHER** et **C. RIEMERSCHMIDT** (1).

Cet acide, dont la préparation a déjà été indiquée cristallise en aiguilles jaunâtres, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Il ne fond qu'à une température élevée en un liquide jaune. Les cristaux ont pour composition $C^5H^5AzSO^3$. Le sel d'ammonium est en cristaux aigus très solubles. Le sel de sodium cristallise en mamelons blancs peu solubles dans la soude concentrée, d'où le sel se dépose en aiguilles incolores. Le sel de baryum



ne se déshydrate qu'à 120°. Les sels de cobalt, nickel, cuivre, zinc et argent sont bien cristallisés et aisément solubles. Le sel d'argent est réduit à l'ébullition. Le sel mercurieux est en cristaux jaunâtres, peu solubles.

L'acide pyridine-sulfonique perd facilement son groupe sulfonique sous l'influence des agents réducteurs ou par l'action du brome sur la solution bouillante. Traité par l'étain et HCl, il fournit une base distillable avec la vapeur d'eau et offrant les caractères de la pipéridine.

Dibromure de pyridine β. Si l'on traite par le brome une solution bouillante d'acide pyridine-sulfonique, la vapeur d'eau entraîne un corps cristallisant en aiguilles blanches. Celles-ci fondent à 164°-165°, mais se subliment déjà à 80°. Elles sont peu solubles dans l'eau froide et dans la soude, solubles dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, la benzine, peu solubles dans la ligroïne. Réaction neutre. C'est une dibromopyridine $C^5H^3Br^2Az$. Si l'on chauffe une molécule d'acide avec Br^2 à 100° en tubes scellés, on obtient en outre un autre corps bromé.

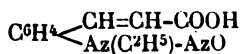
ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 10, p. 1168.

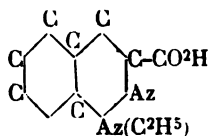
Sur l'éthylhydrocarbazostyryle ;

par MM. EM. FISCHER et H. KUZEL (1).

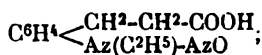
Suivant M. Böyer, les acides aromatiques ortho-amidés ne fournissent d'anhydride interne que lorsqu'il peut se produire une chaîne formée de 5 ou de 6 termes. La formation d'une chaîne de 7 termes est rendue d'autant plus problématique que l'acide nitroséthylamidocinnamique



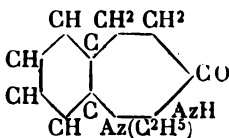
fournit par réduction non une hydrazine, mais l'acide éthylquinazolcarbonique, qui renferme une chaîne de 4 atomes de carbone et de 2 atomes d'azote.



Il en est autrement lorsqu'on soumet à la réduction l'acide nitroséthylamido-hydrocinnamique.



cet acide fournit en effet l'acide hydrazique correspondant qui, dans des circonstances déterminées, se convertit dans son anhydride, l'éthylhydrocarbazostyryle.



Acide nitroséthylamido-hydrocinnamique. On délaye dix parties d'acide éthylamidocinnamique dans quinze parties d'eau, avec un peu de soude et on y ajoute peu à peu de l'amalgame de sodium. Quand une goutte de la solution n'est plus colorée en jaune par l'acide acétique, on neutralise par l'acide sulfurique étendu. L'acide éthylamidohydrocinnamique se précipite en flocons blancs.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 1449.

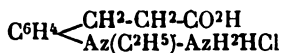
Un excès d'acide sulfurique le redissout et si on chauffe cette solution, il se dépose une huile qui est l'éthylhydrocarbostyryle.

Lorsqu'on ajoute de l'azotite de sodium à la solution sulfurique refroidie de l'acide éthylamidohydrocinnamique, son dérivé nitrosé se dépose sous la forme d'une résine colorée, qui devient peu à peu cristalline. On le purifie par dissolution dans la benzine et par cristallisation dans l'acide acétique. Ce dérivé nitrosé forme alors des lamelles allongées incolores, fusibles à 78° et décomposables à 150°.

Acide éthylhydrazinhydrocinnamique $C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2 \cdot CH^2 \cdot CO^2H \\ Az(C^2H^5) \cdot AzH^2 \end{matrix}$.

On traite la nitrosamine précédente, dissoute dans l'acide acétique, par la poudre de zinc. La solution, douée d'un pouvoir réducteur énergique, perd cette propriété lorsqu'on l'évapore à sec au bain-marie, par suite de la transformation de l'acide hydrazinique en son anhydride, l'éthylhydrocarbostyryle. Ce corps qui constitue la majeure partie du résidu est peu soluble dans l'éther (l'éthylhydrocarbostyryle qui l'accompagne y est soluble). Il cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles blanches, fusibles à 165°,5, solubles dans l'alcool ; il peut être distillé sans décomposition. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré ou dans l'acide sulfurique ; l'addition d'eau le reprécipite. En chauffant la solution acide, il prend une molécule d'eau et régénère l'acide hydrazinique correspondant. L'hydrocarbostyryle que l'on peut confondre par ses propriétés avec l'éthylhydrocarbostyryle reste inaltéré lorsqu'on chauffe ses solutions acides.

Chlorhydrate d'acide éthylhydrazinhydrocinnamique



il reste sous la forme d'une masse cristalline très soluble dans l'eau lorsqu'on évapore la solution de l'éthylhydrocarbostyryle dans HCl concentré. L'éther le sépare de sa solution alcoolique en lamelles concentriques incolores. Ce sel fond à 146°. Entre 150° et 160°, il perd H²O et HCl et se convertit de nouveau en éthylhydrocarbostyryle.

L'hydrocarbostyryle n'est pas modifié par HCl à 150° ; l'acide sulfurique concentré et chaud le transforme en un dérivé sulfonique, mais non en acide amido-hydrocinnamique. Le carbostyryle résiste de même à l'action des acides concentrés. *ED. W.*

Sur un isomère de l'euxanthone; par M. C. GRAEBE (1).

L'auteur a cherché, en passant par le sulfodérivé, à transformer l'oxyde de diphénylénacétone en euxanthone, mais sans résultat. Cet oxyde de diphénylénacétone, ou de carbodiphénylène, $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^4 \\ \text{C}^6\text{H}^4 \end{smallmatrix} > \text{O}$ fournit un dérivé dinitré fusible à 260° (Wichelhaus et Salzmann) que l'étain et HCl transforment en dérivé *diamidé*. Ce dernier cristallise en aiguilles jaunes, sublimables, et donne des sels cristallisables. Chauffé à 220° avec HCl étendu, il se convertit en un composé $\text{C}^{13}\text{H}^6\text{O}^2(\text{OH})^2$ ressemblant à l'euxanthone, mais non identique. Ce composé cristallise dans l'alcool et dans l'éther en aiguilles sublimables, jaunes, fusibles à 330° (l'euxanthone fond à 232°); il se comporte comme l'euxanthone à l'égard des alcalis.

En admettant avec MM. Wichelhaus et Salzmann, que l'euxanthone est un dérivé bihydroxylé, la théorie fait prévoir 16 isomères possibles, dérivés de la formule $\text{C}^6\text{H}^4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{O} \end{smallmatrix} > \text{C}^6\text{H}^4$, comme l'alizarine et ses isomères dérivent de l'anthraquinone.

Les recherches sur l'euxanthone proprement dites montrent que sa teneur dans le *jaune indien* est très variable. C'est la qualité la moins estimée qui en fournit le plus, comme le montre le tableau suivant dans lequel les lettres indiquent la marque; l'euxanthone totale est celle que fournissent les euxanthates contenus dans la matière première, plus l'euxanthone toute formée.

	A	D	G
Prix par kilog	300 fr.	160 fr.	50 fr.
Euxanthone libre	11,5 0/0	4,6 0/0	29,5 0/0
Euxanthone totale	36,9	39,0	58,0

ED. W.

Sur les réactions des chlorures de carbone de la série aromatique; par MM. A. WEBER et C. SOELSCHER (2).

La *perchlorobenzine* et le *perchlorodiphényle* sont moins indifférents qu'on ne le croit généralement à l'égard des alcalis. La première abandonne presque tout son chlore lorsqu'on la chauffe à 180°-200° avec de la soude alcoolique. Le perchlorodiphényle donne, dans les mêmes circonstances, des produits so-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 862.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 882.

lubles dans les alcalis et précipitables par les acides; ce sont ces produits que les auteurs ont étudiés.

Pour préparer le perchlorodiphényle on traite d'abord le diphényle par le chlore seul à chaud, puis par le perchlorure d'antimoine, d'abord à 200°, ensuite vers 300°. Le produit de la réaction est un liquide brun d'où se déposent de grandes tables ou des prismes; le liquide décanté, traité par HCl concentré, puis par l'acide tartrique, fournit le perchlorodiphényle pur.

On a chauffé 4 grammes de perchlorodiphényle avec 4 grammes de soude et 20 centilitres d'alcool, à 140°-160°. Le produit, repris par l'eau, a donné une solution alcaline d'où l'acide chlorhydrique précipite des grumeaux résineux gris, solubles dans l'alcool, peu solubles dans la benzine. Ce corps cristallise dans la benzine, mais constitue un mélange en partie soluble dans l'ammoniaque aqueuse faible. La partie soluble, la seule étudiée jusqu'à présent, cristallise dans la benzine en tables quadratiques, fusibles à 233°, 5-234°-5. Elle offre la composition d'un *perchlorodiphénol* $C^{12}Cl^8(OH)^2$.

Diméthylperchlorodiphénol $C^{12}Cl^8(OCH^3)^2$. On l'a obtenu en chauffant le perchlorodiphénol avec de l'alcool méthylique, de l'iodure de méthyle et la quantité théorique d'alcali. On traite le produit par la soude faible pour dissoudre l'éther monométhylque, formé en petite quantité. La partie insoluble de la soude est l'éther cherché. Celui-ci cristallise dans l'alcool en longues aiguilles blanches, fusibles à 226°.

L'éther diacétique du perchlorodiphénol $C^{12}Cl^8(OC^2H^3O)^2$ s'obtient facilement en faisant bouillir le perchlorodiphénol avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium. Il cristallise dans l'alcool bouillant en cristaux aigus, fusibles à 193°-194°.

ED. W.

Sur la saponine; par M. B. STÜTZ (1).

Pour préparer la saponine, l'auteur est parti de 10 kilogrammes d'écorce de *quillaja*. Cette écorce a été épuisée par l'eau bouillante et la décoction a été évaporée à consistance d'extrait, qui a été épuisé par l'alcool bouillant, à 80 centièmes (1 litre pour 50 grammes d'extrait). La saponine se dépose en flocons par le refroidissement de la solution alcoolique. Ces flocons après avoir été séchés, ont été redissous dans de l'alcool à 90 centièmes.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 218, p. 231 à 236.

Finalemeut, le produit purifié par le noir animal se présente, après dessiccation sous la forme d'une masse gommeuse claire ou d'une poudre blanche. Toutes les tentatives pour obtenir la saponine cristallisée sont restées infructueuses. La saponine ainsi obtenue renfermait encore 2, 4 0/0 environ de cendres (chlorures, sulfates et carbonates alcalins, de calcium et de magnésium). Cette saponine est onctueuse au goût, mais sans saveur; néanmoins elle est un peu astringente, ce qui est dû à une impureté, et celle qui est régénérée du dérivé acétylé ne possède plus cette propriété. La saponine est très soluble dans l'eau; elle n'est soluble dans l'alcool qu'en proportion de l'eau que contient celui-ci. Chauffée, elle ne commence à brunir qu'à 195°; mais elle s'altère déjà à 150° lorsqu'on la chauffe sous pression avec de l'eau. Brûlée elle répand une odeur de caramel. L'analyse de la saponine a conduit à la formule $C^{19}H^{30}O^{10}$. Lorsqu'on ajoute de l'eau de baryte à une solution concentrée de saponine, on obtient un précipité, soluble dans l'eau, surtout en présence d'un excès de saponine, décomposable, mais incomplètement, par l'acide carbonique. Ce précipité a pour composition $(C^{19}H^{30}O^{10})^2Ba(OH)^2$.

L'auteur a préparé par différentes méthodes des dérivés acétylés de la saponine; la composition de ces dérivés varie avec le mode de préparation. Voici les dérivés obtenus :

Après 30 minutes d'ébullition de la saponine avec l'anhydride acétique, produit fusible à 159°-162°, ayant pour composition $C^{19}H^{26}(C^2H^3O^2)^4O^{10}$. Après 5 heures d'ébullition le produit renferme $C^{19}H^{25}(C^2H^3O^2)^5O^{10}$ et fond à 97°-100°. Il a la même composition, mais fond à 142°-145° lorsqu'on fait intervenir l'acétate de sodium.

En chauffant la saponine avec de l'anhydride acétique et du chlorure de zinc, on obtient un produit fusible à 135°-138°, et qui renferme outre de l'acétyle substitué, une molécule d'anhydride acétique d'addition, soit $C^{19}H^{25}(C^2H^3O)^5O^{10} \cdot (C^2H^3O)^2O$. Si la réaction dure plus longtemps (8 minutes au lieu de 5 minutes), le produit fond à 82°-85° et renferme $C^{19}H^{25}(C^2H^3O)^5O^{10} \cdot (C^2H^3O)^2O$. Le produit offre la même composition lorsqu'on fait bouillir la saponine avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium pendant une heure, qu'on précipite par l'eau et qu'on fait de nouveau bouillir le précipité pendant deux heures avec un excès d'anhydride acétique.

Chauffée pendant une demi-heure à l'ébullition avec de l'anhy-

dride butyrique, elle donne le dérivé $C^{19}H^{26}(C^4H^7O)^4O^{10}$, fusible à 68° - 72° .

La saponine régénérée de ces combinaisons par l'action de la baryte présente la même composition que la saponine primitive, soit $C^{19}H^{30}O^{10}$.

ED. W.

Sur l'arbutine; par M. J. HABERMANN (1).

L'auteur se livre, dans le long mémoire, à une discussion détaillée des résultats obtenus par tous les chimistes qui se sont occupés de la constitution de l'arbutine; il démontre que ces résultats peuvent être interprétés de manière à confirmer la formule $C^{25}H^{34}O^{14}$ qu'il a lui-même établie en commun avec Hlasiwetz (t. 35, p. 39).

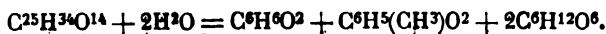
Quant au mémoire de M. Schiff (t. 30, p. 624), où cet auteur prétend avoir dédoublé, par des cristallisations répétées, l'arbutine séchée à 115° en arbutine normale $C^{12}H^{16}O^7$ et en méthylarbutine $C^{13}H^{18}O^7$, l'auteur fait voir que Schiff a opéré sur de l'arbutine partiellement décomposée. En effet, d'après les recherches récentes qu'il a faites à ce sujet, l'arbutine se décompose lorsqu'on la sèche au-dessus de 100° en donnant de la méthylhydroquinone, de l'hydroquinone et de la glucose. Les cristallisations répétées dans l'eau chaude la dédoublent d'ailleurs avec mise en liberté d'hydroquinone, de méthylhydroquinone et d'un sucre réducteur.

Enfin, les nombreuses analyses de l'auteur pour l'arbutine séchée à 100° dans le vide, conduisent à la formule $C^{25}H^{34}O^{14}$.

L'auteur ajoute comme résultats nouveaux que l'arbutine séchée à 100° dans le vide, reprend à l'air la quantité d'eau qu'elle avait perdue par la dessiccation, et que cette quantité d'eau correspond à la formule $C^{25}H^{34}O^{14} + H^2O$.

L'arbutine fond à 144° - 146° , mais cette fusion la décompose partiellement, car après solidification, elle commence à se troubler à 128° pour ne plus fondre qu'à 162° .

Enfin, l'auteur maintient la formule $C^{25}H^{34}O^{14}$ et le dédoublement par l'acide sulfurique dilué en glucose, hydroquinone et méthylhydroquinone, suivant l'équation :



AD. F.

(1) *Monatshelte für Chemie*, t. 4, p. 753.

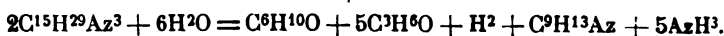
Action de l'ammoniaque sur l'aldéhyde propionique;

par M. A. WAAGE (1).

L'auteur a précédemment indiqué (t. 39, p. 67), le mode de formation de l'aldéhyde-ammoniaque propionique $C^3H^6O.AzH^3$, et signalé parmi les produits de l'action de l'acide carbonique sur ce corps des cristaux ayant pour formule $C^{15}H^{29}Az^3$.

Pour préparer ce dernier à l'état de pureté, il convient de soumettre d'abord à l'action d'un courant d'air pendant un ou deux jours le produit huileux qui se forme dans la décomposition spontanée de l'aldéhyde-ammoniaque (voy. *loc. cit.*), afin d'éliminer l'ammoniaque en excès, et de traiter ensuite le résidu par un courant d'acide carbonique. On obtient ainsi des tables tricliniques, fusibles à 74° , solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, insolubles dans l'eau, et ayant pour formule $C^{15}H^{29}Az^3$.

Ce corps est d'ailleurs instable : les acides le détruisent en donnant entre autres produits de l'aldéhyde propionique et de la méthyl-éthylacroléine $C^6H^{10}O$ (voy. t. 40, p. 39). La potasse la décompose en fournissant de l'ammoniaque, de la parvoline, de l'aldéhyde propionique et de la méthyléthylacroléine, suivant l'équation :



Lorsqu'on chauffe à 230° pendant plusieurs jours le produit brut de la réaction de l'ammoniaque sur l'aldéhyde propionique, on obtient un mélange d'alcool hexylique $C^6H^{14}O$, de parvoline $C^9H^{13}Az$ et de picoline C^6H^7Az . On traite le produit brut de la réaction par l'acide chlorhydrique, qui laisse insoluble l'alcool hexylique; quant aux bases, on les met en liberté par la potasse, on les distille et on les sépare enfin en soumettant leurs chloroplatinates à la cristallisation fractionnée.

La *picoline* ainsi obtenue est un liquide incolore, à odeur pénétrante, bouillant vers 160° , son *chloroplatinate* est d'un brun jaunâtre et a pour formule $(C^6H^7Az.HCl)^2PtCl^4$.

La *parvoline* $C^9H^{13}Az$ bout à 198° - 200° sous la pression de 745,5^{mm}. C'est un liquide incolore, qui brunit lentement à la lumière; son odeur est à la fois aromatique et pyridique; sa saveur est très amère. Cette base est un peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 708.

Ses solutions aqueuses donnent : avec le tannin, un précipité floconneux blanc, soluble dans l'alcool ; avec l'acide phosphotungstique, un précipité blanc bleuâtre, insoluble dans l'alcool avec l'iodomercurate de potassium, un précipité jaunâtre soluble dans l'alcool et dans l'acide chlorhydrique ; avec l'iodure de potassium ioduré, un précipité floconneux brun.

Le *chloroplatinate* ($C^9H^{13}Az.HCl$) $^2PtCl^4$ est d'un jaune de soufre ; le *chloraure* forme des aiguilles jaunes déliquescentes ; le *picrate* est en lamelles d'un jaune d'or, fusibles à 149°.

Oxydée par le permanganate de potassium au réfrigérant ascendant, cette parvoline a fourni un acide fusible à 219° qui présente la composition et toutes les propriétés de l'*acide lutidique* $C^7H^5AzO^4$. (Voy. t. 33, p. 73.)

AD. F.

Sur la papavérine ; par M. G. GOLDSCHMIEDT (1).

(Note préliminaire.)

Le permanganate de potassium à l'ébullition transforme la papavérine en un acide cristallisé, dont les sels sont amorphes : le sel de cuivre, soluble à froid, est insoluble à chaud ; le sel de baryum donne par la distillation sèche, des vapeurs à odeur pyridique. Pendant l'oxydation, il se dégage de l'ammoniaque.

La fusion avec la potasse donne : de la méthylamine, une *diméthylhomopyrocatechine* bouillant à 218°, de l'acide protocatechique, une trace d'acide oxalique, un corps cristallisé fusible à 106°, donnant avec le chlorure ferrique une coloration rouge.

Par la distillation sèche, on obtient entre autres produits de la méthylamine et de la *diméthylhomopyrocatechine*.

L'amalgame de sodium fournit des produits huileux.

L'anhydride acétique ne donne pas de dérivé acétylé, même en présence de l'acétate de sodium : on conclut de là que la papavérine ne contient pas d'oxydryles.

L'acide chlorhydrique à 180° fournit du chlorure de méthyle et un liquide huileux, qui donne par le chlorure ferrique une coloration vert-émeraude, passant au rouge par la soude. AD. F.

Sur l'oxydation de la morphine ; par MM. L. BARTH

et H. WEIDEL (2).

(Note préliminaire.)

Le permanganate de potassium en solution alcaline transforme

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 704.

(2) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 700.

la morphine en un acide sirupeux, soluble dans l'éther, dont les sels sont amorphes : le sel de cuivre, soluble à froid, se précipite à chaud en flocons d'un bleu verdâtre.

L'acide arsénique, en tubes scellés, paraît enlever à la morphine un groupe méthyle et le remplacer par un hydroxyle.

La potasse fondante donne de l'acide protocatéchique et un autre acide qui cristallise en beaux prismes, doués d'une saveur amère, et dont la formule n'a pas été établie : il se dégage pendant la fusion des vapeurs alcalines qui paraissent formées en majeure partie de méthylamine.

AD. F.

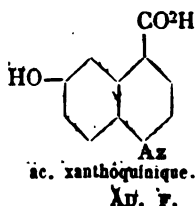
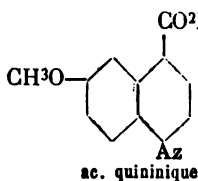
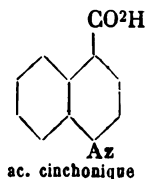
Constitution de la quinine et de la quinidine;

par M. ZD. M. SKRAUP (1).

L'auteur a montré (t. 37, p. 231), que l'oxydation de la quinine et de la quinidine, par l'acide chromique, fournit de l'acide quinique $C^{11}H^9AzO^3$; que celui-ci se dédouble par l'action de l'acide chlorhydrique chaud en chlorure de méthyle et acide xanthoquinique $C^{10}H^7AzO^3$; enfin, que la chaleur décompose l'acide xanthoquinique en acide carbonique et en une oxyquinoléine hydroxylée dans le noyau benzique.

Il a récemment préparé de nouvelles quantités de cette oxyquinoléine pour la comparer avec les oxyquinoléines synthétiques déjà connues; et il a trouvé qu'elle est identique avec la *para*-oxyquinoléine (point de fusion, action du chlorure ferrique et de l'acétate de cuivre, points de fusion du picrate et du dérivé nitré, etc.).

Il déduit de ce fait les formules de constitution suivantes pour les acides cinchonique, quininique et xanthoquinique.



AD. F.

Sur l'oxycamphre dérivé du β -dibromocamphre

par MM. J. KACHLER et F.-V. SPITZER (2).

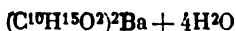
L'oxycamphre $C^{10}H^{15}O.OH$ s'obtient par l'action de l'amalgame de sodium sur une solution alcoolique de β -dibromocamphre. C'est

(1) *Monatshelte für Chemie*, t. 4, p. 695.

(2) *Monatshelte für Chemie*, t. 4, p. 61.

un liquide huileux, jaunâtre, doué d'une saveur brûlante; il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau, et bout à 205° sous une pression de 753^{mm},5. Sa densité à 20° est celle de l'eau à la même température.

Il se dissout dans les alcalis en formant des sels. Le sel de sodium $C^{10}H^{15}O^2Na$ est une masse cristalline blanche, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther. Le sel de baryum



est une masse cristalline blanche et dure, peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool.

L'oxycamphre donne avec le chlorure d'acétyle, l'acide bromhydrique et le perchlorure de phosphore, des dérivés qu'on n'a pas réussi à isoler.

Le mélange chromique le transforme à 96° en acides carbonique acétique et hydroxycamphoronique $C^9H^{14}O^6$.

L'acide nitrique fumant le convertit à une douce chaleur en *nitro-oxycamphre* et *acide oxalique*; l'acide nitrique étendu de son demi-poids d'eau fournit du *nitro-oxycamphre* et de l'acide hydroxycamphoronique.

Le *nitro-oxycamphre* $C^{10}H^{15}(AzO^2)O^2$ se précipite, sous la forme d'une masse demi-solide, par l'addition de beaucoup d'eau au produit de la réaction de l'acide nitrique sur l'oxycamphre. Purifié par cristallisation dans l'alcool, il se présente en aiguilles blanches, soyeuses, fusibles à 170°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool chaud et dans l'éther, qui appartiennent au système clinorhombique. Les alcalis le dissolvent en le décomposant.

Réduit par l'étain et l'acide acétique, le *nitro-oxycamphre* se transforme en *amido-oxycamphre* $C^{10}H^{15}(AzH^2)O^2$. On traite le produit de la réaction par l'acide sulfhydrique, on évapore au bain-marie, on acidule par l'acide chlorhydrique, et on fait cristalliser dans l'eau bouillante avec addition de noir animal : on obtient ainsi le *chlorhydrate* $C^{10}H^{15}(AzH^2)O^2.HCl$ en lamelles blanches, très solubles dans l'eau, fusibles à 250° avec décomposition. Le *chloroplatinate* $2[C^{10}H^{15}(AzH^2)O^2.HCl]PtCl^4$ forme des lamelles jaunes, peu solubles dans l'eau.

AD. F.

Dérivés de l'amylbenzine; par M. F.-W. DAKERT (1).

Amylbenzine $C^6H^5.CH(CH^2.CH^3)^2$. — On verse peu à peu du

(1) Monatshefte für Chemie, t. 4, p. 616-630.

chlorure de benzyldène dans un léger excès de zinc-éthyle été de son volume de benzine, en ayant soin de maintenir le tout à une température de 40° et d'opérer dans une atmosphère d'acide carbonique. La réaction terminée, on verse le produit dans l'eau acidulée par HCl; il se sépare un liquide huileux qui est lavé, séché et fractionné. On recueille à 170°-190° de l'amylylène impure, et au-dessus de 210° un carbure de formule C²²H³⁰.

L'amylylène brute renferme encore du chlore; on la chauffe pendant douze heures à 160° avec une solution concentrée de nitrate de plomb, puis on l'agite avec du bisulfite de sodium pour lui enlever l'aldéhyde benzoïque qui aurait pu se former par traitement, et on le distille. On obtient finalement un liquide incolore, mobile, bouillant à 178°-180° et ayant la formule C¹¹H¹⁶. Sa densité à 21° est 0,2731.

L'acide sulfurique dissout l'amylylène en donnant un sulfonate C¹¹H¹⁵SO³H, dont le sel de baryum



cristallise en lamelles nacrées, peu solubles dans l'eau et l'alcool.

Le carbure C²²H³⁰ peut être purifié par lavage à l'acide sulfurique concentré, dissolution dans l'alcool et précipitation par l'eau. C'est un liquide jaune clair, soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau, soluble à chaud dans les acides sulfurique et nitrique. Il bout à une température supérieure au point d'ébullition du mercure. Suivant l'auteur, on doit l'envisager comme di-amylylène C¹¹H¹⁵.C¹¹H¹⁵.

Le brome réagit énergiquement sur l'amylylène à l'ébullition pour fournir une β -bromamylylène C⁶H⁵.CH < $\begin{matrix} CHBr-CH^3 \\ CH_2-CH^3 \end{matrix}$

liquide huileux, d'un jaune clair, bouillant avec décomposition à 77°-80°, sous une pression de 40 millimètres; densité à 21° = 1,2.

Chauffée au réfrigérant avec dix fois son poids d'eau, la bromamylylène se convertit en aménylène C¹¹H¹⁴. Chauffée à 100° avec de la potasse alcoolique, elle fournit un mélange d'amylylène et de di-aménylène C²²H²⁸.

L'aménylène C⁶H⁵.CH < $\begin{matrix} CH=CH^3 \\ CH_2-CH^3 \end{matrix}$ est un liquide réactif, très soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau, bouillant à 173°-177°; densité à 23° = 0,8458. Ce corps se polymérise.

rise facilement en donnant la di-aménylbenzine; il fixe à froid deux atomes de brome pour se convertir en bromure $C^{14}H^{14}Br^2$, liquide huileux, qui perd facilement du brome. Oxydée par l'acide chromique, l'aménylbenzine fournit de l'acide acétique et de l'acide benzoïque.

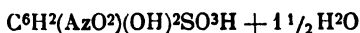
La di-aménylbenzine
$$\begin{array}{c} C^6H^5-CH(CH^2-CH^3)-CH-CH^3 \\ C^6H^5-CH(CH^2-CH^3)-CH-CH^3 \end{array}$$
 est un liquide réfringent, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau, bouillant à $208^{\circ}-212^{\circ}$; sa densité à 23° est 0,9601. Le brome est sans action à froid sur le corps et le transforme à chaud en dérivés par substitution. Oxydée par l'acide chromique, la di-aménylbenzine donne de l'acide acétique, de l'acide benzoïque et un corps cristallisé, fusible à 164° , soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau, qui renferme 45,39 0/0 de carbone et 4,25 0/0 d'hydrogène. AD. F.

Sur l'acide nitrorésorcine-sulfonique; par M. K. HAZURA (1).

On dissout la mononitrorésorcine (15 gr.) dans l'acide sulfurique ($13,7^{\circ}$) à une température de $80^{\circ}-90^{\circ}$, puis on verse dans l'eau; il se précipite un produit accessoire, tandis que l'acide sulfonique est en solution.

Le produit accessoire n'est autre que la dinitrodirésorcine $C^{12}H^4(AzO^2)^2(OH)^4$; ce corps se présente en cristaux d'un rouge clair, peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'ammoniaque, qui se charbonnent sans fondre à 170° .

L'acide nitrorésorcinesulfonique



cristallise par la concentration de sa solution en aiguilles jaunes, fusibles à $124^{\circ}-125^{\circ}$, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, assez solubles dans l'éther, insolubles dans la benzine et dans le chloroforme.

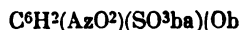
Traité en solution aqueuse concentrée par la baryte, il donne un précipité cristallin jaune de soufre, très solubles dans l'eau, ayant pour formule $C^6H^2(AzO^2)(OH)^2SO^3ba + 2aq$.

Ce sel, traité en solution par un excès de baryte, donne à son tour un précipité d'aiguilles jaune citron, peu solubles à froid, solubles dans l'eau bouillante, ayant la composition



(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 610.

Ce dernier, additionné à chaud de brome en aiguilles d'un rouge de sang, prend une couleur brune bouillante, et ayant pour formule



Ces trois sels se charbonnent : le premier à 145° et le troisième à 180°.

Le brome décompose l'acide nitrorésorcine en formation de dibromonitrorésorcine.

La réduction à chaud par l'étain et l'acide chlorhydrique convertit en acide amido-résorcine su-



ce dernier est en cristaux blancs, légers, appartenant au système quadratique : a : b :: 1 : 1,1. Il se dissout dans l'eau bouillante et précipite en brun par l'addition d'acide chlorhydrique blanc par l'acétate de plomb.

**Notes sur les dérivés halogénés ;
et M. von SCHMIDT**

Déplacement du brome par le chlore. — Le tribromophénol, à froid et à chaud, sur une solution aqueuse de bromophénol; mais si l'on opère à chaud, tout le brome est déplacé, et il se forme du chloranile.

Action de l'iodure de potassium sur le tribromophénol. — Le tribromophénol reste complètement inaltéré. Si on le fait bouillir avec une solution aqueuse d'iodure de potassium, le tribromophénol est à peine attaqué. Si on chauffe, la tribromophloroglucine, triiodure de potassium en forme intégralement en bromodiiodophloroglucine, qui se décompose en chauffant. Si, au lieu de deux molécules de tribromophénol, on emploie sept, la phloroglucine est re-



Action du chlore sur le pentachlorophénol.

(1) Monatshefte für Chemie, t. 42, p. 604.

parent le pentachlorophénol en chauffant à 200°-220° un mélange de cinq parties de trichlorophénol et d'une partie de protochlorure d'antimoine; on fait ensuite bouillir avec de la soude, on filtre, on précipite par l'acide chlorhydrique et on fait recristalliser dans le chloroforme.

Lorsqu'on traite par un courant de chlore du pentachlorophénol en suspension dans l'acide chlorhydrique faible, il se transforme au bout de quelques jours en un liquide épais et généralement incristallisable; les auteurs ont cependant réussi une fois à faire cristalliser ce produit dans la ligroïne; ils ont ainsi obtenu des cristaux jaunes, fusibles à 46°, ayant pour formule C^6Cl^5O , qui, par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique, régénèrent le pentachlorophénol. Il est à remarquer que ce corps n'est pas identique avec le pentachlorophénolchlore $C^6Cl^5.OCl$, obtenu par Langer (t. 33, p. 417) au moyen du chlore et de l'aniline pentachlorée, et fusible à 106°.

Lorsqu'on traite par le chlore une solution acétique de pentachlorophénol, on voit souvent se déposer de belles aiguilles incolores ou à fond jaunâtre, fusibles à 102°, ayant pour formule $C^6Cl^5O.Cl^2$. Ce corps distille sans décomposition quand on le chauffe avec précaution. Traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, il régénère le pentachlorophénol.

AD. F.

**Dérivés du dipyridyle; par MM. ZD. H. SKRAUP
et G. VORTMANN (1).**

Pseudophénanthroline $C^{12}H^8Az^2$. — On chauffe pendant 5 heures au réfrigérant ascendant un mélange de 110 grammes de chlorure double d'étain et de paraphénylènediamine, 35 grammes de nitrobenzine, 100 grammes de glycérine et 100 grammes d'acide sulfurique; on verse dans l'eau, on sursature par la potasse et on épuise par l'éther alcoolique; on agite la solution éthérée avec de l'acide chlorhydrique et on évapore la solution chlorhydrique ainsi obtenue, et qui renferme la pseudophénanthroline et la phénylènediamine non attaquée. On sépare ces deux bases en traitant par l'acide chlorhydrique concentré la solution aqueuse du mélange des deux sels: le chlorhydrate de phénylènediamine se précipite seul dans ces conditions. On précipite ensuite la phénanthroline à l'état de chromate, on décompose ce sel par l'ammoniaque, et enfin on distille la base.

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 599-604.

On obtient ainsi un liquide huileux qui se prend en une masse cristalline blanche fusible à 173°. Cette base est très soluble dans l'alcool et dans les acides dilués, assez soluble dans la benzine, le sulfure de carbone et le chloroforme, peu soluble dans l'éther. Elle forme avec l'eau un hydrate cristallisé en longues aiguilles efflorescentes fusibles à 173° comme la base anhydre et paraissant avoir pour formule $C^{12}H^8Az^2 + 4H^2O$.

Les solutions de la base ont une faible réaction alcaline; elles donnent: par le chlorure ferrique, une coloration rouge; par l'acétate de cuivre, un précipité vert amorphe, devenant cristallin par la chaleur; par le nitrate d'argent, un précipité blanc amorphe, qui devient cristallin à chaud.

Le *chlorhydrate basique* $C^{12}H^8Az^2HCl + 2H^2O$ s'obtient en dissolvant la base dans la quantité théorique d'acide; il cristallise en lamelles blanches, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid. Le *chlorhydrate neutre* $C^{12}H^8Az^2 \cdot 2HCl$ obtenu en dissolvant la base dans un excès d'acide, se présente en grands prismes clinorhombiques, très solubles dans l'eau, assez solubles dans l'acide chlorhydrique concentré.

Le *chromate* $(C^{12}H^8Az^2)^2Cr^2O_7H^2 + 2\frac{1}{2}H^2O$ forme des aiguilles ou des prismes orangés à peine solubles dans l'eau froide.

Le *chloroplatinate* $C^{12}H^8Az^2 \cdot 2HCl.PtCl^4 + 2\frac{1}{2}H^2O$ est un précipité orangé peu soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant et insoluble dans l'eau.

Lorsqu'on chauffe une solution méthylique de la base avec de l'iodure de méthyle à 100°-110°, on obtient un mélange de deux iodométhylates qu'on peut séparer par cristallisation fractionnée dans l'eau: le moins soluble, $C^{12}H^8Az^2(CH^3I)^2 + H^2O$ en lamelles épaisses d'un rouge grenat, appartenant au système orthorhombique; le plus soluble $C^{12}H^8Az^2CH^3I + H^2O$ forme des aiguilles orangées.

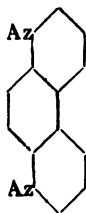
Une solution aqueuse de chlorhydrate de pseudophénanthroline fournit par l'eau de brome un précipité cristallin jaune qui paraît avoir pour formule $C^{12}H^8Az^2Br^4$. Ce tétrabromure perd à l'air du brome et se convertit en une poudre rouge, paraissant être un dibromure. Par une courte ébullition avec un peu d'alcool, le tétrabromure se convertit en aiguilles jaunes qui se transforment à l'air en dibromure, et qui seraient un bromhydrate de dibromure



Par une ébullition prolongée avec de l'alcool, le tétrabromure se convertit en bromhydrate $C^{12}H^8Az^2HBr$, aiguilles incolores fusibles à 170° - 172° . Le tétrabromure, le dibromure et le bromhydrate de dibromure, traités par l'ammoniaque, régénèrent immédiatement la base avec dégagement d'azote.

L'iodure ioduré de potassium fournit avec une solution aqueuse de chlorhydrate de pseudophénanthroline un précipité cristallin d'un vert noirâtre qui paraît être un di-iodure. Ce corps perd de l'iode au contact de l'air et se convertit en une poudre rougeâtre. L'ammoniaque le décompose lentement à chaud en donnant une solution qui passe peu à peu du vert foncé au jaune clair. L'acide sulfurique le détruit à chaud en régénérant la base. L'ébullition avec l'alcool le transforme en aiguilles d'un gris bleuâtre qui seraient un iodhydrate d'iodure $C^{12}H^8Az^2I^2HI$.

Acide métadipyridyldicarbonique $C^{12}H^8Az^2O^4$. — C'est le produit unique de l'oxydation de la pseudophénanthroline au moyen du permanganate de potassium : la formation de ce corps prouve que la base a une constitution analogue à celle du phénanthrène (qui donne dans les mêmes conditions de l'acide diphénique), si l'on tient compte de ce fait que la pseudophénanthroline a pris naissance au moyen de la paraphénylènediamine (1,4) on est conduit à lui attribuer la formule de constitution.



L'acide métadipyridyldicarbonique est facile à isoler : on neutralise par l'acide acétique le produit de la réaction, on précipite par l'acétate de cuivre, et on décompose le précipité par l'acide sulfhydrique.

Il cristallise en petits prismes renfermant une demi-molécule d'eau qu'il perd à 100° - 105° ; il est assez soluble dans l'eau chaude et dans les acides, très peu soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther et le chloroforme. Il fond à 213° en se décomposant. La solution aqueuse donne avec le sulfate ferreux une coloration orangée, et avec le chlorure ferrique un précipité floconneux blanc.

La solution ammoniacale neutre fournit les réactions suivantes: chlorure de calcium, précipité cristallin, lent à se produire; chlorure de baryum, rien; sulfate ferreux, précipité floconneux rouge; chlorure ferrique, précipité floconneux brun; sulfate de nickel, précipité floconneux bleu clair; sels de cobalt, précipité floconneux rouge soluble dans un excès de réactif; sulfate de zinc, sous-acétate de plomb, précipités floconneux blancs; sels mercurieux et mercuriques, précipités pulvérulents blancs; acétates de cuivre, précipité bleu, amorphe à froid, cristallin à chaud.

Le sel neutre de potassium $C^{12}H^6Az^2O^4K^2 + 5H^2O$ forme des lamelles très solubles dans l'eau; le sel acide



est en petits prismes.

Le sel de calcium $C^{12}H^6Az^2O^4Ca + 5H^2O$ cristallise en aiguilles ou en lamelles peu solubles dans l'eau.

Le sel neutre d'argent $C^{12}H^6Az^2O^4Ag^2 + \frac{1}{2}H^2O$ s'obtient par le mélange en proportions théoriques de l'acide et du nitrate d'argent. Si l'on emploie un excès de nitrate d'argent, on obtient un précipité cristallin qui paraît être une combinaison moléculaire de sel acide et de sel neutre.

Le sel de cuivre $C^{12}H^6Az^2O^4Cu + 3\frac{1}{2}H^2O$ est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acétate de cuivre.

Le chlorhydrate $C^{12}H^8Az^2O^4HCl + H^2O$ cristallise en prismes clinorhombiques très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide chlorhydrique concentré.

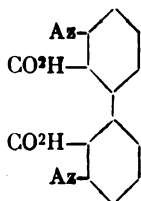
Le chloroplatinate $(C^{12}H^8Az^2O^4)^2 \cdot 2HCl \cdot PtCl^4 + 8H^2O$ forme des lamelles orangées insolubles dans l'eau froide et presque insolubles dans l'acide chlorhydrique, très solubles dans l'eau bouillante qui transforme ce sel en un mélange de cristaux rouges et de cristaux jaunes.

Métadipyridyle $C^{10}H^8Az^2$. — Ce corps se forme par la distillation sèche de l'acide métadipyridyldicarbonique ou de son sel de calcium. C'est un liquide jaune très épais, bouillant à 291° - 292° sous la pression de 739^{mm}; il se dissout en toutes proportions dans l'eau avec dégagement de chaleur; il est très soluble dans l'alcool et peu soluble dans l'éther. Sa densité est 1,1757 à 0° et 1,1493 à 50° .

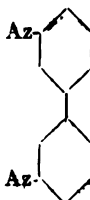
Le chlorhydrate est en prismes blancs assez solubles dans

Eau. Le *picrate*, $C^{10}H^8Az^2(C^6H^3Az^3O^7)^2$ en un précipité cristallin jaune clair, fusible à 232° , très peu soluble dans l'alcool froid. Le *chloroplatinate* $C^{10}H^8Az^2 \cdot 2HCl \cdot PtCl^4$ est un précipité pulvérulent orangé, insoluble dans l'eau.

La formation de l'acide dipyridyle-dicarbonique au moyen de la phénanthroline doit faire admettre pour ce corps, et par suite aussi pour le métadipyridyle lui-même, une formule symétrique.



Acide méta-dipyridyldicarbonique



Méta-dipyridyle

Si cette manière de voir est exacte, l'oxydation du métadipyridyle doit fournir un acide pyridine-monocarboxylique dans lequel le carboxyle et l'atome d'azote sont l'un par rapport à l'autre dans la position 1, 3, c'est-à-dire l'acide nicotianique. C'est en effet ce que vérifie l'expérience : l'oxydation du métadipyridyle par le permanganate de potassium en solution sulfurique a fourni de l'acide nicotianique.

Nicotidine $C^{10}H^{14}Az^2$. — Lorsqu'on traite à chaud le métadipyridyle (5 gr.) par l'acide chlorhydrique concentré et la grenaille d'étain (22 gr.), il ne se dégage que peu d'hydrogène. Le produit, traité par H^2S et évaporé, fournit un chlorhydrate cristallisé d'où on extrait la base par la potasse.

Cette base bout à 287° - 289° (n.c.). C'est un liquide épais, jaune clair, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, doué d'une réaction fortement alcaline. Son odeur rappelle celle de la ciguë.

Elle paraît attirer l'acide carbonique de l'air. Elle forme un chlorhydrate cristallisé, un picrate fusible à 202° - 203° , un chloroplatinate de formule $C^{10}H^{14}Az^2 \cdot 2HCl \cdot PtCl^4$.

Comme son isomère la nicotine, la nicotidine est un poison violent. Ses propriétés physiologiques ont été étudiées par le professeur Exner, qui les résume ainsi : La nicotidine tue un lapin à la dose de 1 décigramme, et une grenouille à la dose de 5 centigrammes ; elle provoque la contraction tonique des muscles et paraît exciter le système du grand sympathique à en juger du

moins par la dilatation de la pupille; elle amène la mort par le ralentissement des battements du cœur, qui s'arrête en diastole.

AD. F.

CHIMIE ANALYTIQUE

Dosage direct de l'acide carbonique en présence des sulfures, des sulfites et des thiosulfates alcalins; par MM. M. HÖNIG et E. ZATZEK (1).

La méthode proposée consiste, en principe, à traiter d'abord à chaud par une solution concentrée de permanganate de potassium, le mélange des sels à analyser : on fait ainsi passer à l'état de sulfates les sulfures, sulfites, hyposulfites, etc. Il n'y a plus alors qu'à décomposer les carbonates par les acides nitrique ou acétique, en ayant soin de laver le gaz qui se dégage dans une solution étendue de permanganate de potassium, avant de l'absorber par la potasse.

L'opération terminée, la même prise d'essai peut servir au dosage du soufre total à l'état de sulfate de baryum. AD. F.

Nouvelle réaction des aldéhydes;
par MM. F. PENZOLDT et Em. FISCHER (2).

Lorsqu'on ajoute une solution alcaline d'acide diazobenzolsulfonique à de l'urine diabétique, on observe après quelques minutes une coloration rouge qui vire ensuite au violet (Penzoldt). Cette réaction est aussi produite par le glucose pur et par les aldéhydes en général. Pour les aldéhydes aromatiques, l'intervention d'amalgame de sodium est nécessaire; cette intervention, du reste, active aussi la réaction avec les autres aldéhydes. Le chloral et la benzoïne ne produisent pas cette réaction. L'acétone et l'éther acétique donnent de même une coloration rouge, mais sans le passage au violet. ED. W.

(1) *Monatshfte für Chemie*, t. 4, p. 733.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 657.

Le Gérant: G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 9 NOVEMBRE 1883.

Présidence de M. Lauth.

Le procès verbal de la précédente séance est adopté.

M. le président annonce que M. Wurtz fera une conférence au mois de décembre, et que le deuxième dîner de la Société chimique aura lieu vers le commencement du même mois.

M. l'abbé GODEFROY, 18, rue Lhomond, est nommé membre résident.

Sont présentés pour devenir membre résidents :

MM. PHILIPPI, 100, rue de la Tour (Passy), par MM. Aimé GARD et LIVACHE; J. ESSNER, par MM. FRIEDEL et CECHNER.

Sont présentés pour devenir membres non résidents :

MM. ESTACIO, professeur de chimie, à Lisabonne, place de Rocio, demeurant actuellement, 98, rue des Martyrs, par MM. LAUTH et CECHNER;

C. A. LOBRY DE BRUYN, docteur en sciences, par MM. FRIEDEL et GRIMAUX;

CAMILLE WINSSINGER, ingénieur des mines, 64, rue Hôtel-des-Monnaies (Saint-Gilles-Bruxelles), par MM. FRIEDEL et W. SPRING.

JAMES H. STEBBINS, par MM. SCHNEIDER et RUPP.

M. SCHUTZENBERGER, annonce qu'il a observé un nombre considérable de faits nouveaux absolument conformes à ceux dont il avait antérieurement entretenu la Société. Dans diverses compositions, la composition de certaines substances organiques telles que l'aniline, etc., subit une variation sensible à l'analyse. A cette variation d'ailleurs passagère semble correspondre une variation dans le poids atomique du carbone.

M. CECHNER a observé des faits semblables dans l'analyse des bases pyridiques et quinoléiques de la cinchonine.

M. FRIEDEL, présente deux notes de M. W. SPRING; l'une traite

de l'élasticité parfaite des corps déformés; dans l'autre l'auteur annonce que ses expériences relatives à l'influence de la pression sur la combinaison, ont été répétées à Paris, en présence de M. FRIEDEL et de plusieurs autres chimistes.

M. JANNETAZ fait observer que si l'on soumet une poudre à une pression considérable, la matière s'agglomère, mais en prenant une texture schisteuse et non pas cristalline.

M. LE CHATELIER rappelle les expériences de M. FIZEAU qui a aggloméré de l'iodure d'argent. Cet iodure avait le coefficient de dilatation et la densité de l'iodure ordinaire, mais ne présentait rien de cristallin.

M. FRIEDEL a comburé du diamant pur; il a trouvé pour le poids atomique du carbone, le nombre 12,007 ($O = 16$); les cendres étaient en minime quantité. M. FRIEDEL présente des diamants en partie brûlés; il n'y a pas formation de graphite, ni de coke. Certains diamants du Brésil présentent des taches d'un vert de chrome foncé; chauffés au chalumeau, ils deviennent bruns, rouge brun ou jaunes. Ce changement de couleur se produit à la température de la vapeur du cadmium. Il est donc probable que ces diamants ne se sont pas formés à une température supérieure à celle-ci. Les cendres du diamant contiennent un peu de fer oligiste.

M. Roux a obtenu une amylnaphtaline en projetant du chlorure d'aluminium dans un mélange de chlorure d'amyle et de naphthaline chauffé entre 80 et 90°.

M. SCHUTZENBERGER a observé que l'oxyde cuivrique fortement chauffé dégage brusquement de l'oxygène et se transforme en un oxyde répondant probablement à la formule $Cu^2O + 3CuO$.

M. LE CHATELIER rappelle que dans la fusion d'un mélange de $PbO + 2CuO$, il se forme $PbO + Cu^2O$.

La Société reçoit : *Un traité de chimie analytique qualitative*, par M. ESTACIO; *John Hopkin's university circulars*, vol. 2, n° 25.

Bulletin de l'Académie impériale des sciences de Saint-Petersbourg, tome 26, feuillets 18 à 27.

Bulletin de la Société industrielle de Rouen (n° de mars, avril, mai, juin 1883).

Atti della R. Accademia dei Lincei (vol. 22, 23 et 24). Ces diverses publications sont déposées à la bibliothèque.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Note sur l'élasticité parfaite des corps solides chimiquement définis. Analogie nouvelle entre les solides, les liquides et les gaz, par M. W. SPRING.

Jé me suis proposé de vérifier s'il était possible de diminuer d'une manière permanente, à l'aide de la pression, le volume occupé par un poids donné d'un corps solide chimiquement défini.

Afin de ne pas dépasser les limites assignées à tout article du *Bulletin de la Société chimique*, je me bornerai à faire connaître ici, en résumé, les résultats obtenus. On trouvera le détail de mes expériences ainsi que les données bibliographiques indispensables pour apprécier complètement l'état actuel de la question dans le travail dont l'Académie de Belgique a voté l'insertion *in extenso* au *Bulletin* de sa séance de ce mois.

On sait qu'on trouve, en général, des valeurs différentes pour le poids spécifique d'un même métal suivant que celui-ci a été coulé, laminé, étiré ou martelé. Ces différences proviennent-elles d'une condensation réelle de la matière sous l'action de la pression exercée pendant le laminage ou le martelage, ou bien sont-elles dues à la disparition, sous pression, de bulles disséminées dans la matière coulée? Telle est, en un mot, la question à résoudre.

Il résulte déjà de recherches anciennes et récentes que les métaux qui, comme le platine, l'or, l'argent et le cuivre, jouissent de la propriété de dissoudre des gaz quand ils sont fondus et de les laisser échapper incomplètement pendant la solidification, sont aussi les corps pour lesquels l'écrasement amène les plus grands changements dans le poids spécifique. Ceci étant, j'ai soumis à des pressions qu'on peut évaluer à environ 20,000 atmosphères des métaux divers, peu ou point doués de la propriété de dissoudre des gaz ainsi que des sels purs et secs exempts de gaz. La compression a eu lieu dans un cylindre de manière que la substance comprimée ne pût fuir et elle a duré, pour chaque

corps, environ trois semaines. Au bout de ce temps, on déterminait le poids spécifique de la matière et en la comprimant de nouveau pendant plusieurs jours pour terminer par une dernière détermination de son poids spécifique.

Il est clair, me paraît-il, que si la matière jouit réellement de la propriété de se condenser sous pression suffisante, on doit arriver, dans ces conditions, à constater une augmentation du poids spécifique; dans le cas contraire, celui-ci doit demeurer d'autant plus constant, malgré la pression, qu'il se rapporte à une substance moins exposée, par la nature de sa préparation, à présenter des fissures ou des cavités.

Voici les résultats obtenus :

	POIDS SPÉCIFIQUES		
	AVANT la compression	APRÈS LA 1 ^{re} compression	APRÈS LA 2 ^e compression
1. Plomb	11,350 à 14°	11,501 à 14°	11,492 à 16°
2. Étain	7,286 à 10°	7,292 à 10°, 25	7,296 à 11°
3. Bismuth	9,804 à 13°, 5	9,856 à 15°	9,863 à 13°
4. Antimoine	6,675 à 15°, 5	6,733 à 15°	6,740 à 16°
5. Cadmium	8,642 à 17°	8,667 à 17°	8,667 à 16°
6. Zinc	7,142 à 16°	7,153 à 16°	7,150 à 16°
7. Chlorure de potassium . . .	1,980 à 22°	2,071 à 22°	2,068 à 21°
8. Bromure de potassium . . .	2,505 à 18°	2,704 à 18°	2,700 à 18°
9. Iodure de potassium	3,012 à 20°	3,110 à 22°	3,112 à 20°
10. Sulfate de potassium	2,653 à 21°	2,651 à 22°	2,656 à 22°
11. Sulfate d'ammonium	1,773 à 20°	1,750 à 22°	1,760 à 22°
12. Alun d'ammonium	1,641 à 18°	1,629 à 16°, 5	1,634 à 18°
13. Alun de potassium	1,758 à 21°	1,756 à 16°, 5	1,750 à 16°, 5
14. Alun de cérium	1,988 à 18°	2,000 à 20°	2,005 à 20°
15. Alun de chrome	1,828 à 20°	1,823 à 16°, 5	—
16. Alun de thallium	2,320 à 22°	2,314 à 16°, 5	2,314 à 18°

On le voit, plusieurs corps ont manifesté, après la première compression une petite augmentation permanente de densité mais, celle-ci une fois réalisée, ils ont résisté à toute diminution ultérieure de leur volume. La densité a atteint, pour tous, un maximum. La faible augmentation permanente de densité observée n'a cependant jamais eu pour cause une contraction réelle de la substance, si ce n'est peut-être pour les sels halogénés du potassium. Ceux-ci avaient été fondus au préalable et *ils étaient vitreux* avant la compression. Pour les autres corps, l'augmentation de la densité a toujours été due à l'écrasement de ces

cavités existant dans la matière ou bien à la disparition de fissures plus ou moins évidentes. En un mot, on s'est trouvé en présence d'un fait *accidentel*, mais non d'un phénomène dont il y a lieu de tenir compte.

Ce n'est pas à dire, cependant, que ces corps se soient montrés incompressibles dans le sens vrai de ce mot : au contraire, pendant toute la durée de la première compression, on a pu constater avec facilité que leur volume était diminué d'une quantité plus ou moins grande, mais aussitôt que la compression cessait, ils reprenaient exactement leur état primitif. Les solides examinés se sont donc comportés, sous pression, comme les liquides ou les gaz ; ils sont revenus à leur premier état aussitôt qu'on leur a rendu la liberté. On a expliqué, comme on le sait, l'incompressibilité permanente des liquides et des gaz par cette circonstance que leurs molécules n'auraient pas, les unes par rapport aux autres, de position stable ; on ne trouvait pas étonnant, dans cette manière de voir, qu'après compression leur force répulsive les ramenât à leur position première. Il en était autrement des solides : la fixité supposée de la position relative de leurs molécules les faisaient considérer comme différant peut-être profondément des liquides et des gaz ; je pourrais citer comme preuve à l'appui de cette manière de voir, l'opinion et les travaux d'un grand nombre de physiciens et de chimistes. Cependant les résultats que je viens d'indiquer montrent qu'il n'en est rien. La densité des corps solides, de même que celle des liquides, ne change effectivement qu'avec la température. Cette analogie nouvelle des solides et des liquides est à ajouter à celle que M. Tresca a fait connaître, il y a déjà longtemps, quand il a prouvé que les solides s'écoulaient sous forte pression, comme les liquides. On peut la rapprocher aussi de celle que j'ai indiquée récemment en montrant que des particules de corps solides se soudaient quand elles étaient mises en contact intime à l'aide de la pression, comme les gouttelettes d'un même liquide se confondent dès qu'elles se touchent.

On ne doit pas considérer, cependant, la propriété dont il est question pour le moment comme s'étendant absolument à tous les corps solides. J'ai montré en effet, dans mes recherches antérieures sur l'action des fortes pressions, que le soufre plastique et le soufre prismatique fraîchement préparés se changeaient, par l'action de la pression seule en soufre octaédrique plus dense ; de même, l'iodure jaune de mercure se change en iodure rouge

plus dense et l'arsenic amorphe se transforme en arsenic métallique dont la densité est aussi plus grande. Il sera donc plus facile de dire que *la pression ne produit aucune condensation permanente des corps solides si ceux-ci n'admettent aucun état allotrope plus dense*. Dans le cas contraire, il pourra se produire une condensation permanente, mais celle-ci sera subordonnée à un changement d'état de la matière.

Il y a plus d'une conséquence à tirer de ce qui précède ; je vais essayer de le montrer :

En premier lieu, il se trouve établi que l'état allotropique d'un corps est bien caractérisé, à une température donnée, par la densité du corps. La conclusion tirée de mes premières recherches, savoir que *la matière solide prend, dans des conditions de températures convenables, l'état correspondant au volume qu'elle est obligée d'occuper*, a maintenant une signification précise : elle conduit à son tour à une analogie entre les états allotropiques d'un corps et les divers états d'agrégation de la matière, ou, si l'on préfère, à une assimilation des états d'agrégation aux états allotropiques. Ainsi, dans cet ordre d'idées, la glace peut être considérée comme un état allotropique de l'eau. On sait, en effet, qu'en comprimant la glace, à une température convenable, inférieure à 0° cependant, elle se résout en eau plus dense qu'elle, tout comme le soufre plastique se change en soufre octaédrique plus dense que lui. La vapeur ne serait-elle aussi qu'un état allotropique de l'eau, car la compression seule suffit à la liquéfier à une température convenable. D'ailleurs, les corps passent-ils pas d'un état allotropique à un autre par l'action de la chaleur, comme la glace fond, comme l'eau se vaporise ? Il est plus encore. Si l'on produit le passage d'un corps d'un état allotropique à un autre par l'action de la chaleur en un vase de volume convenable, on observe, à une température donnée, une limite dans ce passage, de même qu'en chauffant de l'eau en vase clos on ne peut arriver à la volatiliser complètement. M. Lemaignan a montré, par exemple, que le phosphore rouge, chauffé en vase clos au-dessus de 260°, ne se transformait jamais complètement en phosphore blanc, si l'on emploie plus de 2 gr. 85 de phosphore par litre de capacité du vase. La tension du phosphore ordinaire atteint une limite pour chaque température donnée, de même que la vapeur d'eau formée par la volatilisation en vase clos atteint une tension maximum pour chaque température.

L'assimilation des états d'agrégation aux états allotropiques permettra peut-être de relier les diverses formes de la matière à une seule cause : la polymérisation. On sait que plusieurs essais ont déjà été tentés dans ce sens.

L'incompressibilité permanente de la matière pourra contribuer, en second lieu, à nous éclairer sur la vraie répartition de la matière solide pendant la façon de certains objets. Ainsi, beaucoup de personnes s'expliquent encore les figures imprimées par le balancier sur les médailles ou sur les monnaies par une compression du métal dans les fonds de la médaille ou de la pièce de monnaie, tandis que, en réalité, on se trouve plutôt en présence d'un véritable moulage comme celui que l'on ferait subir à une matière plastique. S'il en était autrement d'ailleurs, le recuit d'une pièce de monnaie devrait en effacer l'empreinte, ce qui n'est pas le cas.

D'autre part, dans l'acte si simple et si souvent répété dans les arts, de ployer une tige métallique, nous trouvons encore une application utile peut-être de l'incompressibilité permanente de la matière. En effet, quand on ploye une barre, on comprime sa région concave et l'on dilate sa région convexe. Or, il faut que, la barre étant abandonnée de nouveau à elle-même, la matière reprenne partout sa densité primitive ; la *déformation permanente* de la barre sera donc subordonnée au transport d'une certaine quantité de matière de la partie concave vers la partie convexe. Si le métal a un degré de mollesse suffisant, ce transport pourra se faire aisément et la barre ne se rompra pas. Dans le cas contraire, la barre se brisera d'autant plus facilement qu'on la ployera plus brusquement, car, dans ces conditions, le transport nécessaire de matière n'aura pas le temps de s'opérer.

Ces quelques considérations permettent, je pense, de donner une signification physique assez précise à ce qui se passe dans la matière quand la limite de son élasticité est dépassée. Lorsque, par suite d'une compression ou d'une traction exercée sur un corps solide, on a amené un déplacement de matière d'un point à un autre, alors la limite d'élasticité se trouve dépassée : le corps ne pourra plus reprendre spontanément sa figure primitive ; il sera déformé. Mais si on le comprime dans un cylindre par exemple, de manière à empêcher tout déplacement intérieur, comme c'était le cas dans mes expériences, alors, *quelle que soit la pression, la limite d'élasticité ne sera jamais dépassée. Le*

corps sera comprimé pendant la durée de la pression, mais il reviendra rigoureusement à son volume primitif dès que celle-ci aura cessé. C'est à juste titre que l'on peut donc dire *que l'élasticité d'un solide, dans ces conditions, est parfaite sans limite*. En résumé, la limite d'élasticité d'un corps solide est le moment critique où la matière commence à s'écouler sous l'action des forces auxquelles elle est soumise.

Un mot encore :

Il est des corps qui se déforment à peine quand la limite de leur élasticité se trouve dépassée dans les efforts qu'on exerce sur eux; mais qui se brisent alors avec la plus grande facilité; on peut se demander aussi quelle est la signification physique de la fragilité d'un corps dans l'ordre d'idées où nous nous trouvons? C'est bien ici qu'il est permis de dire que poser la question, c'est la résoudre: un corps fragile sera celui qui n'admettra pas de déplacement de sa matière d'une région comprimée vers une région dilatée, en un mot: *ce sera un corps privé de la propriété de s'écouler sous l'action de la pression*.

De l'action de la pression sur les corps solides en poudre;
par M. W. SPRING.

(Notice destinée à faire suite aux observations de MM. Ed. Jannettaz, Neel et Clermont sur la cristallisation des corps à de hautes pressions.)

M. Friedel⁽¹⁾, et MM. Jannettaz, Neel et Clermont⁽²⁾ ont contesté certains résultats que j'avais obtenus en soumettant à une forte pression la poudre de divers corps solides. D'après les expériences de ces savants, une haute pression ne produirait la cristallisation d'aucune des poudres examinées. Selon MM. Jannettaz, Neel et Clermont, il y aurait plus encore: les masses produites par la compression des poudres *ne différeraient même en rien de la poudre employée pour les obtenir*; c'est-à-dire que, si je comprends bien la pensée de mes honorables contradicteurs, l'aurais dépassé le fait en disant, dans mon premier travail sur cette question⁽³⁾, que les corps solides jouissaient, à des degrés divers, de la propriété de se souder quand ils se trouvaient en

(1) *Bulletin de la Société chimique*, séance du 11 mai 1883, t. 22, p. 622.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, 8 juin 1883, t. 40, p. 51 et suiv.

(3) *Annales de chimie et de physique*, 5^e série, t. 22, p. 170.

contact intime sous l'action d'une pression suffisante ⁽¹⁾. Enfin, M. Jannettaz a répété aussi mes expériences sur la combinaison des éléments au moyen de la pression; il a obtenu des résultats négatifs ⁽²⁾. En un mot, il faudrait passer l'éponge sur le tableau de tous les résultats que j'avais publiés, ainsi que sur celui de toutes les conclusions plus ou moins générales que j'en avais tirées. Il est bien clair, en effet, que si, en thèse absolue, certains corps ne cristallisent pas sous l'action d'une pression suffisante, il devient illusoire de dire, comme je l'ai fait, qu'un corps solide peut passer d'un état allotropique à un autre par l'action de la pression seule. J'avais conclu de la sorte, en observant que si l'on soumettait à une pression suffisante du soufre plastique, on obtenait un bloc de soufre dur, cristallin dans la cassure et ayant le poids spécifique et le point de fusion du soufre orthorhombique.

J'ai été d'autant plus étonné d'apprendre que mes résultats n'avaient pas trouvé de confirmation, que l'année précédente, en 1882, M. W. S. C. Roberts ⁽³⁾, en répétant à Londres mes expériences, en avait vérifié l'exactitude. Les choses étant telles, on peut présumer déjà que la contradiction dont il s'agit est plutôt apparente que réelle et qu'elle est due très probablement à un malentendu, sinon à une inobservation de l'une ou l'autre des conditions dans lesquelles j'avais fait mes expériences. Comme il est de l'intérêt de la science que la question reçoive une solution, il me sera permis d'attirer l'attention des lecteurs du *Bulletin* sur les points suivants :

1° L'article de MM. Jannettaz, Neel et Clermont porte à croire que j'avais énoncé la cristallisation des corps à haute pression

(1) MM. Jannettaz, Neel et Clermont disent, à la vérité, dans leur note, que toutes les poudres qu'ils ont comprimées jusqu'à 6,000 et même 8,000 atmosphères « se sont comme agglutinées en masses solides..... que le sel gemme est devenu assez translucide, etc. » mais après ils affirment que les masses obtenues par la compression ne diffèrent en rien de la poudre employée (iodure de mercure, ou qu'elles ne sont évidemment que les poussières primitives assez fortement agrégées, etc.

Si je ne me trompe, c'est bien là nier que les poudres se soudent sous l'action de la pression. Quoiqu'il en soit d'ailleurs, si l'intention n'a pas été de nier l'effet de la pression sur les poudres, il n'en est pas moins vrai que l'article en question fait naître cependant cette pensée dans l'esprit du lecteur. Je crois que tout le monde sera d'accord sur ce point.

(2) *Bulletin de la Société chimique*; l. c., p. 50.

(3) Results obtained in repeating the experiments of W. Spring. Physical Society, 20 mai 1882, p. 231.

comme un fait général, peut-être même comme une propriété fondamentale de la matière. C'est une erreur; en voici la preuve évidente. Parmi les *quatre-vingt trois* substances comprimées en 1880 et mentionnées dans mon premier travail, j'en signalai *sept* seulement comme ayant présenté, après compression, une cassure cristalline plus ou moins complète, c'étaient : le bismuth, le zinc (à 180° seulement), le soufre, le peroxyde de manganèse, le sulfure de zinc, le sulfure de plomb et le biiodure de mercure. Les autres corps, au nombre de soixante-seize, n'avaient pas même manifesté la moindre trace de cristallisation; plusieurs parmi eux ne s'étaient même pas agglomérés. J'appelais particulièrement l'attention, sous ce rapport, sur l'alumine, sur la craie, sur la silice et sur d'autres encore. De l'alumine, je disais : *Dans aucun cas, les blocs d'alumine obtenus n'ont présenté une grande dureté...* IL PARAÎT DONC SANS FONDAMENT DE CONCLURE QUE SI LA PRESSION AVAIT ÉTÉ PLUS FORTE, L'ALUMINE SE SERAIT CHANGÉE EN CORINDON OU EN UNE VARIÉTÉ ANALOGUE. De la craie, je disais qu'on obtenait des blocs *ressemblant, quant à leur dureté, aux bâtons de craie à écrire sans parler d'une cristallisation même imparfaite*; de la silice, *que le résultat de la compression était nul*.

Il est superflu, je pense, de faire ressortir davantage que je n'ai jamais prétendu qu'une haute pression fit cristalliser absolument tous les corps. En réalité, j'ai été si éloigné d'énoncer cette proposition que je n'y ai même fait aucune allusion dans le titre de mon mémoire. J'ai insisté seulement sur la propriété des corps solides de se souder à de hautes pressions et j'ai montré, à cette occasion, que plusieurs corps se soudaient mieux à l'état cristallin qu'à l'état amorphe. C'était le cas, par exemple, pour le spath d'Islande en poudre qui fournissait, par la compression, un bloc plus dur que la craie. Mais on conviendra qu'il y a loin de là à prétendre que la pression fait cristalliser tous les corps.

Je tiens d'autant plus à dissiper le malentendu auquel mon premier travail, sur la matière, vient de donner lieu, qu'il a pour effet de présenter les résultats de mes honorables contradicteurs comme entièrement opposés aux miens, tandis qu'ils concordent en réalité, ainsi qu'on le verra, sur le plus grand nombre des points. J'ajouterai même que j'ai trouvé, il y a peu de temps, des corps cristallisés que la pression rendait amorphes et qui cristallisaient de nouveau, lentement, lorsqu'ils étaient abandonnés à eux-mêmes.

La faculté de certains corps de cristalliser à de hautes pressions n'a donc rien d'absolu. J'aurai l'occasion de revenir prochainement sur ce point en faisant connaître, en détail, mes observations nouvelles ; pour le moment, je retourne au sujet qui nous occupe.

Pour vérifier si les corps cristallisaient à de hautes pressions, MM. Jannettaz, Neel et Clermont ont comprimé vingt substances différentes. Parmi celles-ci se trouvaient seize poudres pour lesquelles j'avais constaté moi-même, en 1880, la non-cristallisation ; on y remarque la craie, la silice, l'alumine, etc. Loin de différer beaucoup, on voit que nous sommes bien d'accord sur les quatre cinquièmes des points.

Restent quatre corps que je signalais comme cristallisant sous pression ; savoir : le bismuth, le sulfure de zinc, le sulfure de plomb et le biiodure de mercure. Je prouverai tantôt que les produits obtenus par moi étaient bien cristallins, mais pour le moment, je ferai déjà remarquer que le fait n'est pas, en somme, si nouveau qu'il le paraît. Ne sait-on pas, depuis longtemps déjà, que si l'on exerce une pression même modérée sur l'iodure jaune de mercure on obtient de l'iodure rouge, c'est-à-dire cristallin ? Je n'ai fait, pour ma part, que donner une démonstration plus nette, peut-être, de ce fait (1).

3° Je viens de le dire, le but principal de mes recherches avait été de vérifier si l'on ne retrouverait peut-être pas, dans les corps solides, la trace de quelques-unes des propriétés physiques des corps liquides et, en toute première ligne, celle des gouttelettes d'un même liquide de se confondre sitôt qu'elles se trouvent en contact. La condition essentielle à réaliser était donc le contact parfait des particules des corps solides. J'avais oru y parvenir en employant des corps en poudres fraîches exemptes de toute matière liquide ou grasse, et en exerçant sur elles une pression suffisante à obliger les particules à s'aplatir les unes sur les autres. L'expérience me montra (2), en 1878, que pour obtenir des résultats satisfaisants, il fallait non seulement comprimer des poudres bien propres, mais qu'on devait même se garder d'emprisonner de l'air entre les grains ; en un mot : on devait opérer dans le vide. Je fis alors construire l'appareil qui me servit en 1880.

(1) Voir mon article *Bildung von Legirungen durch Druck*. (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 15, p. 595).

(2) *Bulletin de l'Académie de Belgique*, 2^e série, t. 45, juin 1878.

Or, MM. Jannettaz, Neel et Clermont n'ont pas agi dans le vide; ils nous apprennent, de plus, qu'ils se sont servis, entre autres, *des poudres des métaux employées comme couleurs en peinture*. Ces poudres sont toujours souillées de matières étrangères. En outre, en comprimant l'alumine, ils ont observé que celle-ci perdait de l'eau, *non pas celle de combinaison, mais seulement cette eau qui s'y trouve interposée mécaniquement*. On ne pourrait mieux dire que la poudre d'alumine n'était pas sèche. Si j'appelle l'attention sur cette circonstance, c'est uniquement pour indiquer qu'il me reste un doute sur la question de savoir si les poudres employées dans ces expériences de contrôle avaient subi la même préparation que les miennes.

Il se pourrait bien que le résultat négatif, obtenu par M. Jannettaz, quant à la combinaison chimique des éléments à l'aide de la pression, trouvât également sa raison d'être dans l'état des poudres employées.

3° La cristallisation de certains corps sous pression (bismuth, etc.) ayant été affirmée par moi, c'est à moi aussi d'en faire la démonstration. J'ai prié, à cet effet, M. Friedel de m'autoriser à lui montrer les produits obtenus en 1880, ainsi qu'à répéter, sous ses yeux, au moyen de l'un de mes appareils, quelques-unes de mes expériences, afin de démontrer les trois résultats fondamentaux de mes recherches, savoir que : 1° les corps se soudent sous l'action de la pression; 2° la pression peut faire passer un corps d'un état allotropique à un autre (soufre); 3° la pression détermine la combinaison des éléments.

M. Friedel a accueilli ma demande de la façon la plus aimable et je suis heureux de pouvoir remercier ici encore cet illustre savant pour l'intérêt amical qu'il a bien voulu porter à mes expériences.

Les vérifications ont eu lieu dans le laboratoire de M. Friedel, en présence de MM. A. Combes, Le Chatelier, A. Rigout, L. Roux et Winssinger, que M. Friedel a bien voulu inviter à y assister (1).

Ces messieurs ont constaté qu'effectivement les masses de bismuth, de zinc, de soufre, de peroxyde de manganèse, de sulfure de zinc, de sulfure de plomb, de biiodure de mercure, etc., que j'avais obtenues par compression en 1880, répondaient à la description

(1) J'ai beaucoup regretté l'absence de M. Jannettaz qui ne se trouvait pas à Paris à cette époque.

donnée dans mon premier travail. En cassant les lamelles de bismuth et de zinc qui s'étaient formées par l'écoulement du métal soudé, dans les fentes du compresseur, on a pu voir que leur texture était bien cristalline. Le soufre avait la cassure du soufre octaédrique; le peroxyde de manganèse, le sulfure de zinc et le biiodure de mercure présentaient une cassure saccharoïde au microscope; enfin, le sulfure de plomb montrait, ainsi que je l'avais dit en 1880, des surfaces planes à éclat métallique au milieu d'une masse compacte noire.

J'ai montré aussi des échantillons de sulfure d'argent, de sulfure de bismuth, de sulfure d'étain, comprimés récemment, qui avaient pris également, sous pression, une texture saccharoïde au microscope.

Enfin, on a pu s'assurer, par l'examen d'un grand nombre de produits, trop longs à détailler ici, que la pression déterminait les solides à se souder d'une manière plus ou moins parfaite selon la nature de la matière (ainsi que je l'avais dit en 1880), et que les éléments se combinaient à haute pression.

3° J'ai comprimé ensuite, dans le laboratoire de M. Friedel, un mélange fait de 15 parties de bismuth, 8 parties de plomb, 4 parties d'étain et 3 parties de cadmium (alliage de Wood), le tout en limaille et j'ai obtenu, en effet, un bloc qui a fondu dans l'eau chaude.

Je crois que la formation des alliages sous pression est peut-être la preuve la plus complète que l'on puisse donner de la propriété des métaux de se souder, même à froid, dès qu'ils sont mis en contact intime.

J'ai montré aussi la formation du soufre cristallin octaédrique en comprimant du soufre amorphe.

Enfin, en comprimant un mélange de zinc en poudre et de soufre, j'ai obtenu du sulfure de zinc. Le fait a été constaté en traitant la masse obtenue par de l'acide chlorhydrique étendu : *il s'est produit immédiatement un dégagement d'acide sulfhydrique.*

Comme le zinc et le soufre ne se combinent pas directement, même à chaud, la formation du sulfure de zinc à l'aide de la pression me paraît bien montrer le rôle que joue celle-ci dans la formation de la combinaison. Ce que je disais donc, dans un travail précédent (1) tant de la combinaison des éléments sous pression

(1) Voir le *Bulletin de la Société chimique*, t. 39, p. 641.

que de la propriété des corps solides de se souder sous pression, se trouve par conséquent vérifiée.

4° Un mot encore :

Suivant MM. Jannettaz, Neel et Clermont, la poudre des corps solides fortement comprimée se transformerait en une masse schisteuse : le plan de la schistosité serait perpendiculaire à la direction de la pression. J'ai observé quelquefois aussi cette texture schisteuse dans les masses comprimées, mais seulement quand les poudres employées n'étaient pas complètement propres ou quand on ne comprimait pas dans le vide.

Je possède d'autre part plusieurs contenues d'émulsions de matières les plus diverses ne présentant pas trace de schistosité. L'apparition de la schistosité est un phénomène secondaire dû à l'interposition, entre les particules des corps solides, de matières étrangères liquides ou gazeuses qui empêchent l'agglutination complète de la poudre. On peut le produire à volonté.

Je reviendrai du reste, plus tard, sur ce point — et sur d'autres aussi — quand je rendrai compte des expériences qui me restent encore à faire sur l'action de la pression sur les corps solides.

Paris, octobre 1883.

Observations sur les expériences de M. W. Spring relatives à l'action de la pression sur les corps solides en poudres par M. C. FRIEDEL.

Quelques expériences que j'avais pu faire, grâce à l'obligeance de MM. Neel et Clermont, avec les appareils de la Compagnie de Paris-Lyon-Méditerranée, m'avaient amené à contester certains résultats publiés par M. W. Spring dans les *Annales de chimie et de physique* (1). J'avais trouvé que les sulfures de zinc et de plomb en poudre n'avaient pas cristallisé sous l'action de fortes pressions, tout en s'étant agglomérés et en ayant pris, dans celles de leurs parties qui avaient subi un frottement, un aspect métallique pour le sulfure de plomb, vitreux pour celui du zinc. M. Spring, ému de la contradiction qu'il semblait y avoir entre nos résultats, a bien voulu venir répéter sous mes yeux une partie de ses expériences et me montrer les produits obtenus antérieurement par lui.

Je dois dire tout de suite que la contradiction se trouve dans la

(1) [5] t. 22, p. 170.

manière d'exprimer les résultats plus que dans ceux-ci même. Les produits obtenus sont tout à fait comparables. Seulement, dans certains cas où M. Spring voit un état cristallin et où, en effet, au microscope, on peut découvrir des indices de cristallisation, je ne puis admettre néanmoins qu'il y ait cristallisation par la pression, c'est-à-dire que plusieurs grains cristallins du précipité primitif se soient soudés de façon à former un grain cristallin unique, traversé par des clivages continus ; on aurait alors une structure cristalline visible à l'œil, comme celle que les minéralogistes désignent ainsi, et non plus une structure qu'on ne peut désigner que sous le nom de compacte ou de microcristalline et dans laquelle les grains cristallins ne sont pas plus gros que ceux de la poudre primitive.

La production de surfaces d'un aspect métallique ne me semble pas non plus pouvoir être prise comme un indice de cristallisation. Elles sont dues à une sorte de laminage ou d'écaillage, ou encore au frottement contre les parois polies du moule, et indiquent un certain degré de ductilité dans la matière employée plutôt qu'une cristallisation, puisqu'elles ne forment que des sortes d'enchâssis superficiels extrêmement minces.

Parmi les échantillons que m'a montrés M. Spring, un seulement offrit une structure cristalline évidente ; c'était du bismuth qui s'était écoulé par les fentes de l'appareil et sur la surface duquel on apercevait les clivages. Ici encore, la simple pression a été aidée d'une sorte de laminage. Sur un échantillon de sulfure de zinc obtenu par M. Spring par pression dans le vide, j'ai observé des grains transparents de grande dimension qui semblaient indiquer une cristallisation. Mais pour pouvoir se prononcer sur cet échantillon d'une manière décisive ; il aurait fallu en examiner une lame mince au microscope.

On ne peut donc pas admettre que, dans les conditions et sous les pressions qui ont été réalisées, il y ait une cristallisation marquée par la pression.

D'ailleurs, tandis que, pour ma part, j'attachais une grande importance à ce fait de la cristallisation, s'il avait pu être constaté, M. Spring semble ne l'avoir considéré que comme accessoire, s'étant attaché surtout à montrer qu'il y a soudure des poudres de corps solides, ce en quoi il a parfaitement réussi, et d'autant mieux qu'il a opéré avec des corps plus ductiles.

En ce qui concerne les combinaisons, je n'ai fait aucune expé-

rience personnelle. Mais celles que M. Spring a bien voulu faire sous mes yeux prouvent bien qu'il y a combinaison pour certains corps dans les conditions dans lesquelles il opère, c'est-à-dire mélange des poudres, compression, puis nouvelle pulvérisation, suivie d'une nouvelle compression, et ainsi plusieurs fois de suite. J'ai vu former ainsi l'alliage de Wood et le sulfure de zinc. Pour ce dernier, le changement de couleur du mélange me semble un indice plus certain de combinaison que le dégagement d'hydrogène sulfuré par l'action de l'acide chlorhydrique, car j'ai constaté depuis que du zinc et du soufre en poudre, mis ensemble en présence de l'acide chlorhydrique étendu, donnent lieu, eux aussi, à un dégagement d'hydrogène sulfuré. Pour estimer la quantité de sulfure du zinc formé, il faudrait donc traiter la poudre par le sulfure de carbone avant de l'attaquer par l'acide chlorhydrique.

En résumé, les expériences de M. Spring me paraissent tout à fait concluantes, en ce qui concerne la soudure ou l'agglomération et la combinaison. L'une et l'autre se produisent, pour certains corps ou certains mélanges. Quant à la cristallisation, je ne conteste pas qu'elle puisse avoir lieu, mais elle ne me paraît pas encore réalisée, par simple pression, dans les conditions remplies jusqu'ici.

Je remercie d'ailleurs cordialement M. Spring d'avoir bien voulu se donner la peine de répéter ses intéressantes expériences devant moi, et je regrette de n'avoir pu inviter à y assister, vu la brièveté du temps, un plus grand nombre de membres de la Société chimique.

REVUE INDUSTRIELLE

Sur l'extraction du soufre; par M. Camille VINCENT.

Le soufre se trouve en dépôts superficiels, provenant d'émanations volcaniques, constituant les *solfatares*, ou bien en gisements profonds, associés à des calcaires marneux et bitumineux, gypse, célestine, etc., formant les *soufrières*, qui sont les gisements de soufre les plus importants.

Les principales soufrières sont en Sicile et dans l'Italie continentale.

L'extraction des minerais se fait par des procédés très simples, au pic, et le transport se fait à dos d'hommes. Le traitement de

ces minerais s'effectue par combustion partielle du soufre; la chaleur dégagée chauffe la masse entière et détermine la fusion de l'autre partie du soufre, qui peut être recueillie.

En Sicile, le soufre est traité dans un four désigné sous le nom de *calcarone*, qui est formé par un mur limitant une aire circulaire inclinée, sur laquelle on dispose le minerai. Le tas, ainsi formé, est recouvert d'une couche assez épaisse de matières épuisées, pour éviter la combustion trop active du soufre.

Lors de la confection du tas, on réserve de distance en distance des cheminées, dans lesquelles on met des fagots et des menus bois. Le *calcarone* étant préparé, on allume les fagots, et on ménage l'accès de l'air de façon à éviter une propagation trop rapide de la combustion et une trop forte élévation de température.

Lorsque l'opération a marché pendant un certain temps, on peut procéder à la coulée d'une partie du soufre; on recommence ainsi plusieurs coulées, jusqu'à épuisement complet du tas.

En procédant de cette façon, on produit des quantités considérables d'acide sulfureux, surtout lorsque le vent vient activer la combustion et rendre difficile la conduite du four.

Cette opération est insalubre; elle occasionne des dommages, en empêchant toute culture dans un certain rayon, ce qui oblige à limiter la durée de la production. Il est en effet défendu en Italie de pratiquer le *brûlage* du 1^{er} juillet au 31 décembre, les six premiers mois de l'année sont seuls réservés pour ce travail.

Les *calcaroni* ne rendent guère que 50 et, dans certains cas, 60 0/0 au plus, du soufre contenu dans le minerai, le restant servant de combustible et produisant des torrents d'acide sulfureux.

L'imperfection de ce procédé a depuis longtemps suscité de nombreuses recherches, en vue de permettre l'extraction du soufre d'une façon plus rationnelle et moins coûteuse, en employant un combustible étranger.

On a essayé successivement l'emploi de l'air chaud et de la vapeur d'eau sous pression, ou de la vapeur surchauffée, enfin du sulfure de carbone pour dissoudre le soufre; tous ces procédés ayant pour but d'obtenir rapidement la plus grande partie du soufre contenu dans les minerais et d'éviter la production de l'acide sulfureux, ce qui permettait de pratiquer l'extraction pendant toute l'année.

Le premier de ces procédés, qui se pratique en remplissant de

minerai des chambres en maçonnerie et en y envoyant un courant de gaz chaud provenant d'un foyer alimenté au bois ou à la houille, supprime en grande partie la production de l'acide sulfureux ; mais l'opération ne se fait que lentement et l'échauffement de la masse est irrégulière. On dépense une quantité importante de combustible et la main-d'œuvre est élevée ; il s'ensuit que l'économie réalisée est sans importance.

L'emploi de la vapeur d'eau a semblé tout d'abord devoir être la meilleure solution de la question, car le travail est très simple, très rapide, et le soufre obtenu est de bonne qualité ; les rendements sont supérieurs à ceux des calcaroni, et on ne produit pas d'acide sulfureux.

Mais on a reconnu que ces avantages étaient contrebalancés en grande partie par les frais d'achat et d'entretien du matériel et par la dépense considérable de combustible.

Le matériel nécessaire comprend des chaudières à vapeur, des autoclaves pour recevoir le minerai et divers accessoires.

L'eau qu'on trouve pour l'alimentation des chaudières est toujours mauvaise et très incrustante, ce qui crée une sérieuse difficulté pour la marche et pour l'entretien de ces appareils. Enfin, la proportion de combustible est considérable, à cause de la grande consommation de vapeur occasionnée pour l'échauffement du minerai et par le rayonnement des appareils, qui ont des surfaces développées.

Ce procédé ne peut donc pas être appliqué dans tous les cas, car les rendements, supérieurs à ceux des calcaroni, peuvent ne pas compenser la dépense résultant du combustible, de l'augmentation de main-d'œuvre, de la détérioration des appareils et de l'amortissement du capital engagé.

Le traitement des minerais par le sulfure de carbone, quoique très rationnel *a priori*, présente des inconvénients tels qu'il est pour ainsi dire impraticable. En effet, ce produit se volatilise avec une extrême facilité, ce qui rend son maniement difficile et dangereux et augmente le prix du traitement. En outre, il faut un matériel approprié, qui est assez coûteux.

Toutes ces difficultés ont empêché ces divers procédés de se généraliser, comme on l'avait espéré, et c'est encore d'une façon presque générale, par fusion au calcarone, qu'on extrait le soufre.

Dès 1805, M. Thomas avait pensé à extraire le soufre de ces minerais par immersion dans des dissolutions salines chauffées à

température convenable. Plus tard, Balard, en 1867, avait indiqué l'emploi, pour le même traitement, des eaux mères des marais salants, riches en chlorure de magnésium. Enfin, en 1868, M. Dépérais prit un brevet italien pour l'extraction du soufre par immersion du minerai dans un liquide chauffé à 10 ou 20° au-dessus du point de fusion de ce corps, permettant de le séparer ainsi des matières terreuses. Il eut recours à une dissolution de chlorure de calcium.

L'appareil qu'il fit breveter se composait d'une chaudière sphérique en fonte, de 2,000 litres de capacité, portant un robinet de vidange, et surmontée d'une partie cylindrique verticale, dans laquelle, à l'aide d'une grue, on pouvait descendre un panier en tôle perforée, rempli de minerai, et le faire reposer sur une grille.

L'appareil était disposé dans un fourneau, pour permettre de chauffer la chaudière directement, tandis que la partie cylindrique était entourée par les gaz chauds se rendant à la cheminée. Le panier plein de minerai, descendu dans le cylindre, se trouvait immergé dans une dissolution de chlorure de calcium qui était chauffée à 130°. Le soufre fondait, se rassemblait à la partie inférieure de la chaudière, pouvait ensuite être écoulé par le robinet de vidange et être reçu dans des moules.

Lorsqu'on reconnaissait que le minerai était épuisé, on enlevait le panier à l'aide de la grue et on le descendait aussitôt dans un cylindre plein d'eau, chauffée dans le massif du fourneau, afin de laver la gangue et de retenir ainsi la dissolution saline dont elle était imbibée.

Cette eau servait à compenser l'évaporation dans l'appareil d'extraction.

A cette époque, il était difficile d'avoir du chlorure de calcium à bas prix sur le lieu d'extraction du soufre. Il survint, en outre, des difficultés dans l'exploitation de ce procédé, si bien que le brevet fut abandonné en 1867 et qu'il tomba dans le domaine public.

Tout récemment, ce procédé a été repris par MM. de la Tour Dubreuil et mis en pratique par eux avec succès.

Le chlorure de calcium est aujourd'hui à très bas prix, depuis le développement si considérable de la fabrication de la soude par le procédé dit à l'ammoniaque ; aussi peut-il être transporté à de grandes distances et ne revenir qu'à 9 francs les 100 kilogrammes en Sicile, sur le carreau des mines de soufre.

L'appareil de MM. de la Tour Dubreuil se compose de deux chaudières rectangulaires, en tôle, ayant environ 2 mètres cubes de capacité (2 mètres sur 1^m,30 et 0^m,75 de hauteur). Le fond de ces chaudières est incliné au 1/10. Elles sont montées dans un fourneau permettant de chauffer chacune d'elles alternativement par un même foyer, alimenté avec du lignite, du coke ou de la houille.

On entasse le minerai dans une des chaudières, on y fait arriver une dissolution de chlorure de calcium assez concentrée pour ne bouillir qu'à 120°, puis on chauffe. Le soufre fond peu à peu, et, en ouvrant une soupape de fond, on le fait écouler directement dans les moules.

L'opération totale, avec des minerais en roches, dure environ deux heures. On est averti de la fin quand il ne s'écoule pas de soufre lorsqu'on ouvre la soupape. On fait alors écouler le bain de chlorure dans la chaudière voisine, préalablement chargée de minerai; la moitié du liquide s'écoule par le robinet de communication entre les deux chaudières, le restant est reçu dans un bac placé en contre-bas du sol et est élevé par une pompe.

On lave rapidement la gangue pour enlever le chlorure de calcium qui l'imprègne, et le liquide faible obtenu sert pour compenser l'évaporation du bain.

On dirige aussitôt les flammes sous la seconde chaudière ainsi chargée, et on enlève le minerai épuisé que renferme la première pour faire une nouvelle charge.

Le travail est ainsi combiné, et le bain est toujours en activité.

Le soufre obtenu renferme de 1 à 2 millièmes d'impuretés, tandis que celui des calcaroni en contient jusqu'à 2 et 3 0/0.

En outre, on ne laisse dans la gangue que 4 à 5 0/0 du soufre du minerai primitif.

Dans ce traitement, certains minerais se désagrègent complètement, par suite de la fusion du soufre, qui se trouve alors mélangé de matières terreuses. MM de la Tour Dubreuil ont dû, pour obvier à ce grave inconvénient, modifier complètement leur appareil.

La disposition nouvelle qu'ils ont adoptée s'applique au traitement des minerais de toute nature.

Les chaudières sont complètement horizontales et divisées au milieu, dans le sens de sa longueur, par une large rigole, qui a seule la pente voulue, pour permettre l'écoulement et le souti-

rage du soufre. Elles portent sur les bords de cette rigole deux grilles verticales en fer, qui maintiennent le minerai de chaque côté, en laissant libre le milieu. Ces grilles sont faites avec des fers feuillards de 2 millimètres d'épaisseur et de 25 millimètres de largeur, qui sont espacés de 3 millimètres seulement. Grâce à cette disposition nouvelle, on peut traiter dans ces appareils des minerais de toute nature, même pulvérulents, notamment les débris résultant de l'abattage, qui sont très riches, et qu'on désigne en Sicile sous le nom de *sterri*.

Ces débris, jusqu'ici abandonnés sur le carreau des mines, sont très facilement traités dans ces appareils.

Ces *sterri* sont toujours plus riches que l'ensemble du minerai exploité, car pendant l'abattage, la roche se fend et se divise de préférence suivant les couches riches en soufre, qui offrent moins de résistance. En raison de sa friabilité, le soufre se réduit partiellement en poussière et forme ainsi une grande partie des menus.

A la mine de Tronica, dans la province de Caltanissetta, en Sicile, le minerai ordinaire rend 21 0/0 de soufre par le traitement au bain de chlorure de calcium, tandis que le *sterro* de la même mine en a donné jusqu'à 72 0/0.

Les minerais ordinaires de Sicile rendent de 12 à 13 0/0 au calcarone, jusqu'à 15 et 17 0/0 dans quelques exploitations.

Dans des traitements comparatifs faits sur les mêmes minerais, on a obtenu 10 à 12 0/0 de soufre au calcarone et 19 à 23 0/0 par fusion dans le bain de chlorure.

On a remarqué depuis longtemps que des minerais trop riches se traitent mal au calcarone; la combustion est, dans ce cas, trop active, et le soufre, devenu brun et pâteux par la surchauffe, ne s'écoule que difficilement.

On est obligé, pour traiter ces minerais, de les mélanger avec des matières inertes; le rendement, dans ce cas, n'est pas en rapport avec la richesse primitive.

Ces minerais riches sont, au contraire, traités avec avantage par immersion dans un bain de chlorure.

D'après les traitements effectués sur une grande quantité de *sterri*, MM. de la Tour Dubreuil estiment à 12 fr. 75 c. environ le prix d'extraction d'une tonne de soufre, dans le cas d'un rendement moyen de 33 0/0 du poids du minerai.

Le prix de traitement d'une charge de leur appareil, qui est d'environ 1,000 kilogrammes, s'établit ainsi :

85 kilogrammes de combustible (houille menue mélangée de lignite), à 30 francs la tonne.	1 fr. 05 c.
14 kilogrammes de chlorure de calcium, emportés par la gangue, après lavage, soit 2 0/0, à 9 francs les 100 kilogrammes.	1 25
Main-d'œuvre.	1 25
Imprévu, frais généraux, 20 0/0.	0 70
Total.	4 fr. 25 c.

Or, pour obtenir une tonne de soufre, il faut traiter trois charges de l'appareil, ce qui en remet le prix d'extraction à 12 fr. 75 c.

Une opération avec les sterri exige une heure un quart pour la fusion, un quart d'heure pour la coulée du soufre, et enfin une heure et demie pour laver la gangue, laisser égoutter, vider la chaudière et remettre les grilles mobiles en place.

MM. de la Tour Dubreuil ont installé déjà un certain nombre de leurs appareils, principalement pour le traitement des sterri.

Il y en a trois à la mine de Tronica, dans la province de Caltanissetta; deux à la mine de Grottarossa, dans la même province; deux à Pernice, près Reçalmuto; deux à la mine de Crocca.

Le procédé que nous venons d'examiner présente de grands avantages; il permet, en effet :

1° L'extraction de la plus grande partie du soufre des minerais de toute nature, même des sterri, en dépensant peu de combustible et au moyen d'un matériel peu coûteux;

2° Une extraction régulière, à l'abri des influences atmosphériques;

3° La suppression de l'acide sulfureux, ce qui rend l'extraction du soufre possible pendant toute l'année;

4° Le traitement des minerais au fur et à mesure de l'abattage et la prompte expédition du soufre aux époques favorables pour les transports.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

CHIMIE MINÉRALE.

Liquéfaction de l'azote et de l'oxyde de carbone;
par MM. S. WROBLEWSKI et K. OLSZEWSKI (1).

Lorsqu'on comprime l'azote et l'oxyde de carbone à 150 atmosphères, la température étant maintenue à -136° , aucun de ces deux gaz ne prend l'état liquide; mais si, à ce moment, on fait dans l'appareil une détente brusque, l'azote se met à bouillir comme le fait l'acide carbonique dans l'appareil de Natterer; avec l'oxyde de carbone, l'ébullition est moins vive. Si, au lieu d'une détente brusque, on fait dans l'appareil une détente progressive, l'azote et l'oxyde de carbone se transforment aussitôt en liquides transparents et incolores, à ménisques bien distincts, qui s'évaporent très rapidement.

AD. F.

Sur le chlorure de thionyle et le chlorure de pyrosulfuryle;
par MM. HEUMANN et P. KÖCHLIN (2).

Les auteurs ont étudié l'action du chlorure de thionyle SOCl_2 sur différents corps.

Le chlorure de thionyle réagit sur l'antimoine métallique d'après l'équation :



une partie du chlorure de thionyle échappe à la réaction et est entraîné par le courant gazeux.

Le mercure-diphényle chauffé doucement avec le chlorure de thionyle fournit du chlorure de mercure-phényle à côté d'une petite quantité d'un corps sulfuré qui se colore en bleu par l'acide sulfurique concentré.

Le mercure-dinaphtyle donne lieu à une réaction différente; il

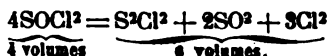
(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 415.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 18, p. 1625.

se forme du chlorure mercurique et de la β -chloronaphtaline, fusible à 60°, bouillant à 256°.

Le chlorure de thionyle réagit également sur les acides organiques en donnant les chlorures correspondants. On a opéré avec les acides butyrique, benzoïque, cinnamique, paracrésylsulfureux. Le rendement est théorique.

Les auteurs ont étudié l'action de la chaleur sur la vapeur de chlorure de thionyle. A 440° (point d'ébullition du soufre) le chlorure de thionyle se scinde d'après l'équation :



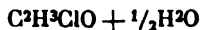
Les auteurs confirment en outre les expériences de M. Konowloff, sur la densité de vapeur du chlorure de pyrosulfuryle, qu'ils trouvent être normale ; ce corps ne fait donc pas exception à la loi d'Avogadro, contrairement aux assertions de M. Ogier.

G. DE B.

CHIMIE ORGANIQUE.

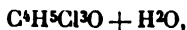
Sur les produits de condensation des aldéhydes et sur leurs dérivés ; par MM. A. LIEBEN et S. ZEISEL (1).

Les auteurs ont chauffé à 76° pendant plusieurs jours en tubes scellés un mélange d'hydrate d'aldéhyde monochlorée



avec un peu plus de la quantité équivalente d'aldéhyde et une trace d'acide chlorhydrique fumant : on obtient ainsi un liquide noirâtre, visqueux, surnagé par une faible couche d'eau. Ce produit étant distillé dans un courant de vapeur d'eau, il passe un liquide huileux qui, séché sur le chlorure de calcium et distillé dans un courant de gaz carbonique, bout à 148°-160° : c'est un liquide incolore, qui se colore lentement à l'air, et dont l'odeur rappelle celle de l'aldéhyde crotonique et est encore plus pénétrante que cette dernière. Ce corps n'est autre que de l'aldéhyde monochlorocrotonique $\text{C}^4\text{H}^5\text{ClO}$.

Par l'action successive du chlore et de l'eau sur cette aldéhyde chlorée, on a obtenu de l'hydrate de chloral butyrique

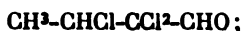


1) Monatshefte für Chemie, t. 4, p. 531.

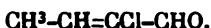
en cristaux orthorhombiques ($a : b : c :: 0,6486 : 1 : 1,1939$) fusibles à $73^{\circ}, 7-74^{\circ}, 2$.

On peut tirer des faits qui précèdent quelques conclusions sur la constitution du chloral butyrique : d'après la formation de ce corps, au moyen du chlore et de l'aldéhyde monochlorocrotonique, on ne peut plus lui attribuer qu'une des deux formules $\text{CH}^3\text{-CHCl-CCl}^2\text{-CHO}$ ou $\text{CH}^3\text{Cl-CHCl-CHCl-CHO}$.

Pour décider entre ces deux formules, les auteurs ont oxydé par le mélange chromique en tubes scellés le dichloropropylène que l'on obtient en chauffant l'hydrate de chloral butyrique avec de la soude, et ils ont constaté que ce corps se décompose dans ces conditions en donnant comme produit principal de l'acide acétique. Ils concluent de là que ce dichloropropylène renferme un groupe CH^3 ; que, par suite, le chloral butyrique renferme lui-même un groupe CH^3 , d'où la seule formule possible



enfin que l'aldéhyde monochlorocrotonique renferme, elle aussi, le groupe CH^3 et a, par suite, pour constitution



Quant au dichloropropylène dérivé du chloral butyrique, on doit encore hésiter entre les deux formules



D'après les faits qu'on vient d'exposer, les auteurs expliquent la formation du chloral butyrique par les procédés ordinaires, c'est-à-dire par l'action du chlore sur l'aldéhyde ou la paraldéhyde, par l'hypothèse suivante : le chlore transformerait d'abord une partie de l'aldéhyde en aldéhyde monochlorée; celle-ci s'unirait à l'aldéhyde non attaquée avec élimination d'une molécule d'eau pour fournir l'aldéhyde monochlorocrotonique; enfin, cette dernière, en fixant du chlore, donnerait le chloral butyrique. AD. F.

Sur les éthers acétylacétiques substitués par les halogènes;
par MM. M. CONRAD et M. GUTHEIT (1).

L'éther dichloracétylacétique soumis à l'action du brome, à la lumière solaire, se transforme en éther dichlorodibromacétyla-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 48, p. 1551.

cétique $C^6H^8Cl^2Br^2O^3$, liquide jaune clair insoluble dans l'eau, non distillable, ayant à 19° une densité de 1.956. L'ammoniaque aqueuse transforme ce corps en cristaux blancs, insolubles dans l'éther, qui n'ont pas été étudiés.

Chauffé en solution alcoolique avec de l'acide chlorhydrique au réfrigérant ascendant, l'éther dichlorodibromacétylacétique se décompose avec perte d'acide carbonique : le produit de la réaction, traité par l'eau, laisse déposer une huile qui se prend bientôt en lamelles hexagonales de formule $C^3H^2Cl^2Br^2O + 4H^2O$ qui sont un hydrate de dichlorodibromacétone : abandonné dans l'air sec, cet hydrate perd peu à peu son eau et donne une dichlorodibromacétone, identique avec le corps que l'on obtient par l'action du brome sur la dichlorhydrine de la glycérine, et qui, suivant Claus, a pour constitution $CH^2Cl-CO-CClBr^2$. La formation de ce corps aux dépens de l'éther dichloracétylacétique ne peut s'expliquer que par une transposition moléculaire, car cet éther renferme les deux atomes de chlore unis au même atome de carbone.

Le sodium métallique réagit sur le monochloracétylacétate d'éthyle pour donner un composé chlorosodé, poudre cristalline blanche, hygroscopique, très soluble dans l'alcool ; ce corps est très stable. L'alcool ne le décompose qu'à 150-170°, avec formation d'éther acétique.

Le monobromacétylacétate d'éthyle, chauffé avec une solution alcoolique d'acétate de potassium le convertit en succinylsuccinate d'éthyle.

Le chlore gazeux réagit sur le diéthylacétylacétate d'éthyle en donnant un mélange d'éther-mono et di-chlorodiéthylacétylacétique, bouillant de 245 à 255°.

AD. F.

Sur l'acide pimélique; par M. A. BAUER (1).

La synthèse de l'acide pimélique (voy. t. 30, p. 517) au moyen de l'amylène fournit un mélange d'acide pimélique cristallisé $C^7H^{12}O^4$ et d'un acide amorphe, isomérique avec ce corps. On peut séparer l'un de l'autre les deux acides en neutralisant le mélange par l'ammoniaque et en le traitant à chaud par le chlorure de calcium : on précipite immédiatement dans ces conditions le sel de calcium de l'acide pimélique cristallisé, et il reste en solution le sel de l'isomère amorphe : on isole ce dernier acide en

(1) *Monatshette für Chemie*, t. 4, p. 345.

épuisant par l'éther la solution préalablement concentrée et acidulée.

Cet acide est une masse vitreuse, amorphe, absolument incristallisable; il présente d'ailleurs sensiblement les mêmes réactions que l'acide cristallisé.

En chauffant en tubes scellés à 120-130° l'acide pimélique avec un excès de brome et en faisant ensuite bouillir avec de l'eau et de l'oxyde d'argent le produit de la réaction, l'auteur a obtenu un nouvel acide cristallisé qui paraît avoir pour formule $C^7H^{10}O^5$.

AD. F.

Sur un nouvel acide de la série $C^6H^{11}O^4$;

par M. A. BAUER (1).

L'auteur a précédemment indiqué (t. 35, p. 236) la formation d'un acide $C^6H^{11}(CO^2H)^3$ par l'action successive du cyanure de potassium et de la potasse sur l'acide monochlorosubérique. Il complète aujourd'hui la description de ce corps.

Le nouvel acide se présente en cristaux assez nets, solubles dans environ 4 fois leur poids d'eau à 14°. Par l'action de la chaleur, il subit une décomposition qui commence déjà à 100°, et paraît se transformer en acide subérique, en perdant de l'acide carbonique.

Les solutions présentent les réactions suivantes : sels de baryum, précipité blanc lourd; sels de cuivre, précipité vert; sels d'argent et de cadmium, précipités blancs; sels de magnésium et sels mercurieux, précipités blancs ne se formant pas immédiatement; sels manganoux, précipité rouge pâle; sels ferriques, précipité brun clair.

Le sel de plomb est une poudre blanche ayant pour formule $[C^6H^{11}(CO^2)^3]^2Pb^2$; le sel ferrique paraît avoir pour composition $[C^6H^{11}(CO^2)^3]Fe^2$.

AD. F.

Sur une nouvelle classe de corps azotés;

par M. A.-P.-N. FRANCHIMONT (2).

A 170°, l'azotate de diéthylamine se transforme brusquement et avec dégagement de chaleur principalement en nitrosodiéthylamine et en eau; en outre, il se dégage des gaz contenant CO^2 ,

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 341.

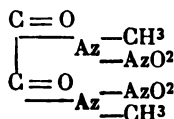
(2) *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. 2, p. 94.

un gaz inflammable (CO ?) et Az. On observe en même temps l'odeur d'une carbylamine et la formation d'un corps se colorant en rouge brun par la potasse caustique. En chauffant la combinaison cristallisée de l'acide azotique et de l'acétamide, l'auteur a obtenu de l'acide acétique, du protoxyde d'azote, de l'oxyde azotique et du gaz carbonique.

L'auteur a songé à faire réagir l'acide azotique anhydre sur l'azotate d'acétamide; dans ces conditions, ce sel est décomposé, à la température ordinaire, avec formation de protoxyde d'azote; il ne se produit pas trace d'azotate d'ammonium. Avec l'azotate d'urée, la réaction s'effectue à la température ordinaire, et cela très rapidement. Une moitié de l'azote de l'urée se dégage à l'état de protoxyde; l'autre moitié passe à l'état d'azotate d'ammonium. Il se dégage enfin un volume de CO^2 égal à celui d' Az^2O .

L'acide azotique anhydre ne réagit sur l'azotate d'ammonium ni à la température ordinaire, ni au point d'ébullition; il est également sans action, à la température ordinaire, sur les azotates de diéthylamine et de triéthylamine. Il agit très lentement sur l'oxamide (à la température ordinaire); le dégagement des gaz dure plusieurs jours; ces gaz se composent d' Az^2O , CO^2 , et probablement CO . Quant à l'acide oxalique anhydre sublimé, il n'est pas attaqué (à la température ordinaire) par l'acide azotique anhydre.

L'action de ce dernier acide sur la diméthylloxamide est particulièrement intéressante; elle donne naissance à une *dinitrodiméthylloxamide*, à laquelle l'auteur assigne la constitution suivante :



La dinitrodiméthylloxamide est un représentant de la classe des *nitramides*; elle ne se dissout pas ou peu dans l'eau; l'acide chlorhydrique concentré ne l'attaque pas ou l'attaque faiblement; l'acide sulfurique concentré la dissout au bout d'un certain temps, et, dans la solution, on trouve de l'acide azotique; elle fond à 124° . Chauffée doucement, elle se sublime, en paraissant subir une décomposition partielle; à une température plus élevée, elle se décompose brusquement en eau, cyanogène, oxyde azotique et CO^2 . Réduite en solution alcoolique par la poudre de zinc et l'acide

acétique, elle donne naissance à un corps réduisant à chaud la liqueur de Fehling, et en même temps à de l'ammoniaque ou à une amine. Chauffée avec une lessive de potasse, elle ne dégage pas de vapeurs ammoniacales. *w. α.

Action de l'acide azotique anhydre sur les corps amidés;
par M. A.-P.-N. FRANCHIMONT (1).

L'auteur a d'abord constaté que les combinaisons cristallisées du glyocolle et de la sarcosine avec l'acide azotique ne sont pas attaquées, à la température ordinaire, par l'acide azotique anhydre; elles ne donnent du moins pas de gaz, ce qui montre que ces acides amidés se comportent d'une manière analogue à l'ammoniaque et aux amines. L'auteur a examiné ensuite l'action de l'acide azotique anhydre sur les amides.

La méthylacétamide forme une combinaison très bien cristallisée avec l'acide azotique. Cette combinaison, au contact de l'acide anhydre, dégage la quantité théorique de protoxyde d'azote.

La diméthylacétamide, préparée à l'état de pureté par l'auteur, est un corps liquide, bouillant à 165°,5, sous une pression de 752 millimètres (ramenée à 0°). Sa densité à 20° est de 0,941.

L'acide azotique anhydre est sans action sur elle à la température ordinaire.

La diméthylurée non symétrique a été préparée en mélangeant des solutions aqueuses d'isocyanate de potassium et de sulfate de diméthylamine, évaporant à siccité et reprenant le tout par l'alcool absolu. Ce composé se présente sous la forme de grands cristaux durs, d'une saveur douce, fondant à 182°. Il est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther à la température ordinaire. Sa combinaison avec l'acide azotique cristallise aussi très facilement; elle fond à 101° et contient une molécule d'acide.

La diéthylurée non symétrique, préparée de la même manière, fond à 70° et possède également une saveur très douce; elle est très soluble dans l'éther et dans l'alcool.

La combinaison azotique de la monométhylurée donne avec l'acide azotique anhydre, à la température ordinaire, un mélange de gaz carbonique et de protoxyde d'azote. Les volumes de ces gaz étaient égaux, et les quantités celles qu'indique la théorie; en même temps, il y a formation de méthylamine.

(1) *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. 2, p. 121.

La combinaison azotique de la diméthylurée non symétrique se dissout dans l'acide azotique anhydre avec absorption de chaleur, mais bientôt une vive réaction se manifeste, et il se dégage en quantité théorique du gaz carbonique mélangé d'un peu de protoxyde d'azote. La réaction terminée, l'auteur a versé le liquide, dans l'eau froide, a neutralisé par le carbonate de sodium, et a agité avec un grand excès d'éther. La solution étherée a laissé déposer, après une distillation ménagée, un corps incolore en beaux cristaux fusibles à 57°. Ce corps est la *nitrodiméthylamine* ou *diméthylnitramide*.



La nitrodiméthylamine est très soluble dans l'eau et dans l'éther, et très volatile, même à la température ordinaire. Placée sous une cloche, elle disparaît en peu de jours. Elle distille avec la vapeur d'eau; lorsque sa solution aqueuse est traitée par la poudre de zinc et l'acide acétique, on observe une vive réaction. En distillant ensuite avec de la potasse caustique, on obtient un produit de réduction, doué d'un grand pouvoir réducteur à chaud sur la liqueur de Fehling et formant une combinaison cristallisée avec l'acide chlorhydrique. L'auteur pense que ce nouveau composé est la diméthylhydrazine non symétrique. W. A.

Contribution à l'histoire des acides tanniques de l'écorce de chêne; par M. C. ETTI (1).

L'auteur soumet, dans ce mémoire, à une discussion complète, les résultats assez discordants obtenus jusqu'à ce jour par les auteurs qui se sont occupés de la question.

1° Il rappelle qu'il a lui-même démontré (t. 35, p. 619) que la matière tannique existe dans l'écorce de chêne sous deux formes différentes, l'acide quercitannique et son anhydride le phlobaphène : ces résultats ont été confirmés par Löwe (2).

2° Il pense avoir résolu la question de savoir si l'acide quercitannique est, oui ou non, un glucoside. Il a démontré (t. 37, p. 21) que l'écorce de chêne renferme de la lévuline; or, les expérimentateurs (Böttinger, t. 35, p. 616, et t. 37, p. 20) qui ont obtenu

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 512.

(2) *Zeitsch. anal. Chem.*, t. 20, p. 208.

du glucose dans le dédoublement de l'acide quercitannique au moyen des acides dilués, avaient préparé cet acide en précipitant par le sous-acétate de plomb une décoction aqueuse de l'écorce, décomposant le précipité par l'acide sulfhydrique, et évaporant la solution : un tel produit devait donc forcément renfermer de la lévuline, et c'est cette lévuline qui s'est transformée en lévulose par l'action des acides.

3° Pour ce qui est de la composition de l'acide quercitannique, l'auteur maintient que ce corps a pour formule $C^{17}H^{16}O^9$; il se transforme à 140° en un premier anhydride, le phlobaphène, $C^{34}H^{30}O^{17}$, identique avec le phlobaphène contenu naturellement dans l'écorce; chauffé avec les acides, le phlobaphène perd à son tour une molécule d'eau, et se convertit en un second anhydride $C^{34}H^{28}O^{16}$; l'ébullition de l'acide quercitannique lui-même, avec les acides sulfurique ou chlorhydrique, fournit un troisième anhydride $C^{34}H^{26}O^{15}$.

Oser (1) avait préparé son acide quercitannique en passant par le sel de plomb : l'ébullition de cet acide avec l'acide sulfurique lui a fourni un corps qu'il avait appelé rouge quercique et un sucre amorphe fermentescible; or, le rouge quercique d'Oser a précisément la composition du troisième anhydride $C^{34}H^{26}O^{15}$. On voit par là qu'Oser avait opéré sur de l'acide quercitannique souillé de lévuline, et qu'il avait transformé son acide en anhydride et la lévuline en lévulose : de là, son erreur quand il considère l'acide quercitannique comme une combinaison de rouge quercique et de glucose.

Böttiger (*loc. cit.*) a accepté la manière de voir d'Oser; il considère seulement le rouge quercique comme identique avec le phlobaphène, et conclut de là que la matière tannique existe dans l'écorce sous deux formes, le phlobaphène libre et le phlobaphène combiné au sucre.

Enfin Löwe (*loc. cit.*) préparait son acide quercitannique au moyen de l'acétate d'éthyle et pensait ainsi l'avoir pur; il l'obtenait, en dernier lieu, en distillant une solution d'acide dans l'acétate d'éthyle; ses analyses conduisent à un mélange d'acide quercitannique et d'anhydride : ce résultat s'explique aisément en admettant que, dans la distillation, l'acide quercitannique décompose en partie l'acétate d'éthyle en alcool et acide acétique, et

(1) *Wien. Akad. Ber.*, 1876, p. 181.

que l'acide acétique ainsi formé réagit à son tour sur l'acide quercitanique pour le convertir en anhydride : de là la discordance entre la formule de Löwe et celle de l'auteur. En chauffant son acide tannique ou son phlobaphène avec de l'acide sulfurique ou oxalique à 108°-110°, Löwe a obtenu un produit qu'il a appelé rouge quercique, et dont les analyses s'accordent parfaitement avec la formule d'un quatrième anhydride $C^{34}H^{24}O^{14}$. En résumé, pour l'auteur, l'acide quercitanique a pour formule $C^{17}H^{16}O^9$; il donne successivement par la chaleur et les déshydratants un premier anhydride ou phlobaphène (rouge quercique de Grabowski) $C^{34}H^{30}O^{17}$; un second anhydride $C^{34}H^{28}O^{16}$; un troisième anhydride (rouge quercique d'Oser) $C^{34}H^{26}O^{14}$; enfin un quatrième anhydride (rouge quercique de Löwe) $C^{34}H^{24}O^{12}$.

De plus, l'auteur a montré dans ses communications antérieures que, dans l'action des acides sur l'acide quercitanique, il se forme, outre les anhydrides, une petite quantité d'acide gallique. Il conclut de là que l'acide quercitanique dérive d'un acide complexe formé par l'union de deux molécules d'acide gallique avec élimination d'une molécule d'eau, et qui est sans doute l'acide gallyl-gallique $C^6H^2(OH)^3CO-C^6H(OH)^3CO^2H$. Dans cette hypothèse, l'acide quercitanique serait un éther triméthylque de l'acide gallyl-gallique.

4° Dans le but de soumettre à une nouvelle étude les produits de la distillation sèche de l'acide quercitanique, l'auteur a voulu préparer de nouvelles quantités de ce corps au moyen d'écorces qui lui ont été fournies par le laboratoire de M. Eitner, et dont il ignore la provenance. En opérant avec toutes les précautions nécessaires pour avoir un produit pur, il a obtenu un nouvel acide quercitanique de formule $C^{20}H^{20}O^9$. Ce corps présente toutes les propriétés générales de l'acide en C^{17} , et donne, comme lui, 4 anhydrides $C^{40}H^{38}O^{17}$, $C^{40}H^{36}O^{16}$, $C^{40}H^{34}O^{15}$ et $C^{40}H^{32}O^{14}$: il ne se distingue de l'acide en C^{17} que par la coloration verte qu'il donne avec le chlorure ferrique, coloration qui, par la soude, passe au bleu, puis au rouge. Il envisage également cet acide en C^{20} comme dérivant de l'acide gallyl-gallique par la substitution de radicaux alcooliques aux atomes d'hydrogène des oxhydrides de cet acide.

Recherches sur les periodures; par M. F.-W. DAFERT (1).**PERIODURES DE TRIALKYLPHÉNYLAMMONIUM.**

Ces corps prennent naissance lorsqu'on traite par des solutions d'iode dans l'alcool ou l'iodure de potassium des solutions aqueuses ou alcooliques des iodures ou même des hydrates des bases correspondantes : il y a dans ce dernier cas transformation préalable de l'hydrate en iodure.

Ils se présentent en cristaux peu distincts, transparents et dichroïques. Ces penta-iodures sont plus colorés que les tri-iodures. Ils fondent en se décomposant; l'exposition à l'air suffit d'ailleurs pour leur faire perdre une partie de leur iode. La plupart des réactifs, eau, potasse, mercure, amalgame de sodium, commencent par leur enlever de l'iode et les transformer en iodures correspondants; il se produit ensuite des réactions secondaires variant avec le réactif et avec la base.

Tri-iodure de triméthylphénylammonium $(\text{CH}_3)^3\text{C}^6\text{H}_5\text{AzI.I}^3$. — A une solution alcoolique d'iodure de triméthylphénylammonium on ajoute la quantité théorique d'iode en solution alcoolique; on fait bouillir le tout pendant quelques instants, puis on refroidit brusquement. On obtient ainsi des lamelles d'un rouge clair, à éclat cuivré, fusibles à 116° , peu solubles dans l'éther, très solubles dans l'alcool.

Penta-iodure de triméthylphénylammonium $(\text{CH}_3)^3\text{C}^6\text{H}_5\text{AzI.I}^5$. — Ce corps se produit dans les mêmes conditions que le triiodure, pourvu qu'on emploie un excès d'iode : il se présente en aiguilles brillantes, d'un vert de mousse, fusibles à 87° , très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther, qui appartiennent au système clinorhombique.

Tri-iodure de triéthylphénylammonium $(\text{C}^2\text{H}_5)^3\text{C}^6\text{H}_5\text{AzI.I}^3$. — Il se précipite par le mélange de solutions alcooliques d'iode et d'iodure de triéthylphénylammonium, quelle que soit la quantité d'iode employée, sous la forme de petites lamelles brillantes, d'un rouge de cuivre, fusibles à 81° , très solubles dans l'alcool et peu solubles dans l'éther.

Penta-iodure de triéthylphénylammonium $(\text{C}^2\text{H}_5)^3\text{C}^6\text{H}_5\text{AzI.I}^5$. — Ce corps cristallise, par l'évaporation des eaux mères du pré-

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 496.

cèdent, en grandes lamelles noires, fortement dichroïques, fusibles à 68°, très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther, et présentant la réfraction double.

PERIODES DE NITROSODIALKYLANILINES.

Ces corps prennent naissance par le mélange des quantités correspondantes des bases et d'iode, en solution dans l'alcool, l'iode de potassium, le sulfure de carbone ou le chloroforme. Purifiés par lavage à l'éther et cristallisation dans l'alcool, ils se présentent en cristaux nets, fortement dichroïques, qui perdent lentement à l'air une partie de leur iode. L'eau, la potasse, le mercure, l'amalgamé de sodium, les transforment tout d'abord en iodures correspondants, et donnent lieu ensuite à des réactions secondaires variables avec les bases elles-mêmes.

α-periodure de nitrosodiméthylaniline $[C^6H^4(AzO)Az(CH^3)_2]I^2$.

— Houppes cristallines d'un bleu noirâtre, fusibles à 115°, 5, très solubles dans l'alcool et dans le chloroforme, peu solubles dans l'éther.

β-periodure de nitrosodiméthylaniline $[C^6H^4(AzO)Az(CH^3)_2]I^2$.

— Lamelles brillantes, d'un brun violacé, fusibles à 123°, 5, très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther.

α-periodure de nitrosodiéthylaniline $[C^6H^4(AzO)Az(C^2H^5)_2]I^2$.

— Lamelles ou aiguilles d'un bleu noir, fusibles à 118°, 5, très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther. Dispersion $\rho > \nu$.

β-periodure de nitrosodiéthylaniline $[C^6H^4(AzO)Az(C^2H^5)_2]I^2$.

— Lamelles d'un rouge de cuivre, à éclat métallique, fusibles à 127°.

PERIODE DE PYRIDINE.

A une dissolution de sulfate de pyridiné, on ajoute de l'iodure d'ioduré de potassium : il se fait immédiatement un précipité d'aiguilles vert-émeraude, qui, purifiées par lavage à l'eau et à l'éther, présentent la composition $C^5H^5Az.HI.I^4$. Ce corps fond à 89° ; il est extrêmement soluble dans l'alcool, la benzine, la ligroïne, le chloroforme, peu soluble dans l'éther.

Chauffé avec de l'amalgamé de sodium, il donne une petite quantité de cristaux solubles dans l'éther et fusibles à 110° dont la composition n'a pas été établie.

SECOND PERIODE DE QUINOLÉINE.

Ce dérivé, que l'auteur appelle second periodure pour le distinguer du corps $C^9H^7AzI^2$ décrit par Claus et istel (t. 38, p. 239),

prend naissance quand on mélange des solutions de sulfate de quinquina et d'iodure ioduré de potassium. Il se présente en cristaux verts, fusibles à 67° , très solubles dans l'alcool, la benzine et la ligroïne, peu solubles dans l'éther, ayant pour formule C^9H^7Az, HI, I^3 . L'amalgame de sodium le décompose à chaud, avec formation d'une petite quantité d'un corps soluble dans l'éther, fusible à 110° - 115° , dont on n'a pu faire l'analyse, faute de matière.

AD. F.

Action du sodium sur le camphre;

(Note préliminaire)

par MM. J. KACHLER et F.-V. SPITZER (1).

Les auteurs ont fait réagir le sodium sur une solution de camphre dans de l'éther de pétrole préalablement distillé sur le sodium, en chauffant pendant quelques jours au bain-marie et au réfrigérant ascendant, dans un courant d'hydrogène, les matières mises en réaction.

Ils ont ainsi obtenu une masse saline, donnant à l'analyse une quantité notable d'oxygène, et qui se décompose par l'eau en fournissant un peu de camphre et une solution alcaline, d'où on a pu isoler : 1° des lamelles brillantes, fusibles à 141° , de formule $C^{20}H^{30}O^3$, solubles dans l'alcool et dans l'éther, insolubles dans l'eau; 2° de l'anhydride camphorique $C^{10}H^{14}O^3$.

AD. F.

Sur le picamare de Reichenbach; par M. G. NIEDERIST (2).

L'auteur a eu à sa disposition un échantillon de picamare préparé par Reichenbach lui-même, et l'a soumis à une étude approfondie.

Le picamare est un liquide épais, légèrement brunâtre, bouillant sous la pression ordinaire, à 283 - 289° , et sous une pression de 18 millimètres, à 153 - 158° (sans résidu). L'analyse et la densité de vapeur ont conduit à la formule $C^{11}H^{16}O^3$.

Ce corps a une saveur amère, brûlante et poivrée; son odeur rappelle celle du goudron. Il se prend dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther en une masse vitreuse. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique; très peu soluble

(1) Monatshefte für Chemie, t. 4, p. 494.

(2) Monatshefte für Chemie, t. 4, p. 487.

dans l'eau. La solution aqueuse donne des précipités blancs par l'eau de chaux et l'eau de baryte, et réduit à froid le nitrate d'argent et le chlorure d'or.

Traité par l'acide chlorhydrique concentré à 130°, il donne du chlorure de méthyle et un sirop incristallisable, qui fournit par les alcalis une coloration brunâtre, et par l'addition successive de chlorure ferrique et de soude une coloration bleu violacé.

Le picamare se dissout à chaud dans la potasse en formant une combinaison $C^{11}H^{15}O^3K$, cristallisée en lamelles brillantes, à éclat nacré, inaltérables à l'air et solubles dans l'alcool chaud.

Par l'anhydride acétique au réfrigérant ascendant, il fournit un dérivé monoacétylé $C^{11}H^{15}O^3(C^2H^3O)$ qui cristallise en beaux prismes clinorhombiques, fusibles à 86-87°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool chaud.

Le brome transforme ce dernier dérivé en un corps de formule $C^{11}H^{13}Br^2O^3(C^2H^3O)$, lamelles incolores brillantes, fusibles à 101-102°,5, appartenant au système orthorhombique.

L'auteur conclut de ces recherches que le picamare n'est autre chose que l'éther diméthylque du propylpyrogallol, décrit autrefois par Hofmann (voy. t. 30, p. 464), et non un éther monométhylque, comme avait cru l'établir Pastrovich dans un travail récent (t. 40, p. 234).

AD. F.

Préparation des camphres bibromés isomériques ;
par MM. J. KACHLER et F.-V. SPITZER (1).

Les auteurs ont entrepris une série d'essais dans le but de déterminer les conditions expérimentales qui donnent les meilleurs rendements dans la préparation des deux camphres bibromés isomériques.

Voici les conclusions de leur travail :

α-bibromocamphre. — Pour préparer ce corps en quantités notables, il convient de chauffer au réfrigérant ascendant une solution chloroformique de monobromocamphre (1 molécule) avec la quantité théorique de brome (1 molécule).

β-bibromocamphre. — On chauffe en tubes scellés pendant six ou dix heures, à 110-120°, un mélange de monobromocamphre avec une fois et demie la quantité théorique de brome ; on reprend le produit de la réaction par l'alcool, qui précipite le β-bibromo-

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 480.

camphre sous la forme d'une poudre presque insoluble à froid ; il ne reste plus qu'à faire recristalliser dans l'alcool bouillant.

AD. F.

Action de l'acide nitrique sur les dibromocamphres isomériques ;
par MM. J. KACHLER et F.-V. SPITZER (1).

α-dibromocamphre. — Ce corps se dissout dans 4 fois son poids d'un mélange à parties égales d'acide nitrique fumant et d'acide nitrique concentré, en donnant un liquide brun : si l'on chauffe doucement ce produit au bain-marie, il se fait une réaction violente avec dégagement d'oxyde d'azote, de brome, de bromure de nitrosyle, d'acides carbonique et bromhydrique. La réaction une fois calmée, on distille au bain de sable : il se dégage encore des oxydes d'azote, de l'acide carbonique et de l'acide bromhydrique ; et l'acide nitrique qui passe entraîne un liquide visqueux et noirâtre, qui tombe au fond du récipient : on continue la distillation en cohobant l'acide nitrique, tant que ce dernier entraîne avec lui du produit huileux.

Le résidu de la distillation est traité successivement par l'eau bouillante et par l'alcool : il abandonne à l'eau un corps fusible à 87-88°, ayant pour formule $C^{24}H^{33}BrAz^4O^{12}$, corps dont l'étude n'a pu encore être achevée faute de matière. L'alcool dissout ensuite un mélange d'acides camphoronique et hydroxycamphoronique, que l'on a pu séparer en les transformant en sels de baryum.

Quant au produit huileux qui a été entraîné à la distillation par l'acide nitrique, il renferme de notables quantités de bromure de nitrosyle : traité par l'eau, il se décompose violemment en fournissant une huile plus lourde que l'eau. Le produit a été distillé dans un courant de vapeur d'eau, lavé, séché sur le nitrate de calcium et analysé : les chiffres obtenus ont prouvé que c'était un mélange. On l'a alors traité en solution alcoolique par la potasse alcoolique : il se précipite du *monobromodinitrométhane potassique* $CKBrAz^3O^4$, et il reste en solution du *tétrabromure de carbone* qu'on peut précipiter par l'eau.

Le monobromodinitrométhane potassique cristallise dans le système triclinique ; il détone par la chaleur : par l'action des acides, il a toujours fourni du monobromodinitrométhane impur, et mélangé de tétrabromure de carbone. Les auteurs concluent de

(1) *Monatshelte für Chemie*, t. 4, p. 554.

là que le tétrabromure contenu dans le produit provenait de la décomposition du monobromodinitrométhane, et que les seuls produits de l'action de l'acide nitrique sur l' α -dibromocamphre sont : le corps $C^{10}H^{13}Br^2Az^4O^{12}$, les acides camphoronique et hydroxycamphoronique et le monobromodinitrométhane.

β -dibromocamphre. — On opère exactement comme avec l' α -dibromocamphre. Ces produits volatils sont : des oxydes d'azote, les acides bromhydrique et carbonique, et des traces de bromure de nitrosyle. Le résidu de la distillation fournit par l'eau : une couche surnageante qui ne renferme que de l'acide bromhydrique et de l'acide oxalique, et un produit lourd, qui cristallise dans l'alcool et qui n'est autre chose que le dibromomononitrocamphe $C^{10}H^{13}Br^2(AzO^2)O$.

Ce corps cristallise dans le système orthorhombique; $a : b : c :: 0,8474 : 1 : 0,5684$. Il fond à 130° et non à $124-126^\circ$, comme on l'avait primitivement indiqué (t. 38, p. 251). Réduit à chaud par le fer et l'acide acétique, il se transforme en amidocamphe $C^{10}H^{15}(AzH^2)O$ mais il paraît fournir en outre une trace d'un autre produit, car si l'on soumet à la précipitation fractionnée par le chlorure de platine le produit de la réduction, les dernières fractions seules présentent la couleur jaune et la composition du sel décrit par Schiff ($C^{10}H^{15}(AzH^2)O.HCl$) $^2PtCl^4$ (voy. t. 38, p. 37), tandis que les premières sont souillées d'une trace de cristaux d'un jaune rougeâtre.

AD. F.

Sur l' α et la β -naphtoquinoléine;
par MM. ZD.-H. SKRAUP et A. COBENZL (1).

L'un des auteurs a précédemment décrit (voy. t. 36, p. 516) l' α -naphtoquinoléine, base obtenue par la réaction de l' α -naphtylamine sur un mélange de glycérine, d'acide sulfurique et d' α -nitronaphtaline ; le présent mémoire a pour but de compléter l'étude de cette base et de décrire un de ses isomères, la β -naphtoquinoléine.

β -NAPHTOQUINOLÉINE.

On chauffe pendant cinq heures, à $150-160^\circ$, au bain d'huile et au réfrigérant ascendant, un mélange de 28 grammes de β -naphtylamine, 13 grammes de nitrobenzine, 50 grammes de glycérine

(1) Monatshefte für Chemie, t. 4, p. 433-436.

et 40 grammes d'acide sulfurique; on étend ensuite le mélange de trois fois son volume d'eau, puis on ajoute une solution concentrée de potasse caustique jusqu'à réaction alcaline, et on épuise par l'éther. On dessèche la solution éthérée sur la potasse, et on distille : la β -naphtoquinoléine passe à une température supérieure au point d'ébullition du mercure sous la forme d'un liquide incolore qui se prend en masse dans le récipient.

La β -naphtoquinoléine $C^{13}H^9Az$ se présente en aiguilles brillantes, fusibles à 90° , très solubles dans l'éther, l'alcool, la benzine et les acides dilués, très peu solubles dans l'eau; elle est peu volatile avec la vapeur d'eau, et distille sans décomposition à une température très élevée.

La solution alcoolique donne : avec le chlorure ferrique, une coloration brune, puis un précipité d'hydrate ferrique; avec le sulfate ferreux, rien; avec le nitrate d'argent, un précipité blanc cristallin; avec l'acétate de cuivre, un précipité d'abord vert olive, puis vert émeraude.

Le *chlorhydrate* $C^{13}H^9Az.HCl + 2H^2O$ est en longues aiguilles blanches, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, et peut être sublimé quand on le chauffe avec précaution.

Le *chlorplatinate* $(C^{13}H^9Az)_2 \cdot 2HCl, PtCl_4 + H^2O$ est un précipité cristallin jaune rougeâtre, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'acide chlorhydrique.

Le *chromate* $(C^{13}H^9Az)_2 \cdot Cr_2O_7H_2$ est un précipité cristallin jaune, peu soluble à froid.

Le *picrate*, précipité cristallin jaune clair, est très peu soluble dans l'alcool et dans la benzine : il fond à $251-252^\circ$.

- L'*iodométhylate* $C^{13}H^9Az.CH_3I + 2H^2O$ forme des aiguilles d'un jaune clair, fusibles avec décomposition à $200-205^\circ$.

Acide β -phénylpyridine-dicarbonique $C^{13}H^9AzO_4 + H^2O$. C'est le produit de l'oxydation de la β -naphtoquinoléine par le permanganate de potassium : on dissout 5 grammes de la base dans 700 centimètres cubes d'eau, on ajoute 12 grammes de permanganate en solution saturée, puis on chauffe à $40-50^\circ$; la réaction terminée, on filtre, on concentre, on neutralise par l'acide sulfurique, et on précipite par l'alcool le sulfate de potassium : on obtient ainsi une solution alcoolique de β -phénylpyridine-dicarbonate de potassium, d'où on peut extraire l'acide, soit en le précipitant directement par l'acide chlorhydrique, soit en le transformant en

sel de plomb ou en sel d'argent, qu'on décompose ensuite par l'acide sulfhydrique.

L'acide β -phénylpyridine-dicarbonique se présente en prismes courts, fusibles à 207° , peu solubles dans l'eau froide, l'éther, la benzine, très solubles dans l'alcool et dans l'eau chaude, solubles sans altération dans l'acide nitrique fumant. La solution aqueuse donne : avec le sulfate ferreux, une coloration orangée ; avec le chlorure ferrique, un précipité floconneux, blanc jaunâtre, soluble dans un excès de chlorure et dans la soude ; avec l'acétate de cuivre, un précipité violacé soluble dans un excès d'acide et dans un excès de réactif ; ce précipité se dissout à chaud et se dépose par le refroidissement en cristaux vert clair ; par le nitrate d'argent en excès, un précipité cristallin blanc très peu soluble ; par les chlorures de calcium et de baryum, des précipités blancs cristallins ; par le sulfate de nickel, une coloration bleu clair, puis un précipité bleu verdâtre, soluble à chaud ; par le nitrate de cobalt, une coloration jaune clair, puis rose ; par le sous-acétate de plomb et le chlorure mercurique, des précipités blancs devenant cristallins à chaud ; par l'eau de brome, un précipité cristallin jaune clair. Ce dernier corps se produit encore par l'action du brome sur l'acide au bain-marie ; il est instable, et se détruit par l'ébullition avec l'eau en régénérant l'acide.

Le sel neutre de potassium $C^{13}H^7AzO^4K^2+3H^2O$ est une poudre cristalline, blanche, très soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool ; le sel acide $C^{13}H^8AzO^4K+2H^2O$ forme des lamelles microscopiques.

Le sel neutre de calcium $C^{13}H^7AzO^4Ca+3H^2O$ se présente en prismes brillants peu solubles dans l'eau chaude ; le sel de baryum $C^{13}H^7AzO^4Ba+4\frac{1}{2}H^2O$ constitue des lamelles microscopiques assez solubles à chaud.

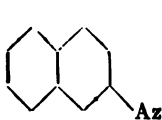
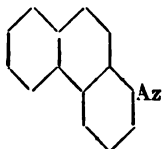
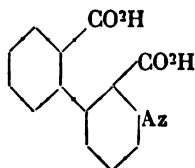
Le sel d'argent $C^{13}H^8AzO^4Ag+C^{13}H^9AzO^4$ forme de petites lamelles.

Le sel de cuivre $C^{13}H^7AzO^4Cu+4H^2O$ est en petits cristaux d'un vert clair, insolubles dans l'eau, solubles en bleu dans l'acétate de cuivre ; on obtient un sel violet clair, de formule $C^{13}H^7AzO^4Cu+(C^{13}H^8AzO^4)^2Cu$, en dissolvant à chaud de l'oxyde de cuivre dans l'acide.

Le chlorhydrate $C^{13}H^9AzO^4.HCl$ est en petits cristaux prismatiques, très peu solubles dans l'acide chlorhydrique et dans l'alcool, solubles dans l'eau avec perte d' HCl .

Le chloroplatinate $(C^{13}H^9AzO^4)_2 \cdot 2HCl, PtCl^4 + 2 \frac{1}{2} H^2O$ est une poudre cristalline jaune soluble dans l'eau et dans l'alcool.

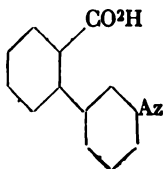
La formation de l'acide β -phénylpyridinedicarbonique au moyen de la β -naphtoquinoléine est comparable à celle de l'acide diphénique au moyen du phénanthrène. Cette analogie permet d'attribuer aux corps dont il s'agit les formules suivantes :

 β -naphtylamine β -naphtoquinoléineacide β -phénylpyridinedicarbonique.

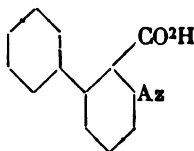
Acide β -phénylpyridine-monocarbonique $C^{13}H^9AzO^3$. On l'obtient en chauffant l'acide dicarbonique à $180-185^\circ$, au bain d'huile; il se dégage de l'acide carbonique, et l'acide monocarbonique distille sous la forme d'une huile jaune qui ne tarde pas à cristalliser. Ce corps se présente en aiguilles blanches ou en prismes, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'alcool, fusibles à 185° et distillables sans décomposition. Il donne avec le chlorure ferrique une coloration brunâtre; avec le sulfate ferreux, rien; avec l'acétate de cuivre, un précipité cristallin violacé; avec l'eau de brome, des flocons jaunes décomposables par l'eau chaude.

Le sel de calcium $(C^{13}H^9AzO^3)_2Ca + 2H^2O$ est en fines aiguilles assez solubles dans l'eau chaude; le sel de cuivre $(C^{13}H^9AzO^3)_2Cu$ est insoluble dans l'eau.

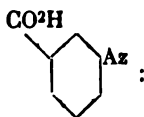
D'après son mode de formation, l'acide β -phénylpyridine-monocarbonique ne peut avoir qu'une des deux formules suivantes :



ou



Or, l'oxydation par le mélange chromique à chaud transforme intégralement ce corps en acide nicotianique



la première des deux formules proposées reste par suite la seule admissible.

β -phénylpyridine $C^{11}H^9Az$. On obtient cette base par la distillation sèche d'un mélange de β -phénylpyridinedicarbonat de calcium avec cinq fois son poids de chaux vive; il passe un liquide huileux, partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique: la solution chlorhydrique est filtrée, évaporée, décomposée par la potasse, et le produit obtenu desséché sur la potasse; pendant cette opération, il se dépose quelques cristaux insolubles dans l'éther, dont la nature n'a pas été établie faute de matière; enfin le liquide desséché sur la potasse est distillé.

La β -phénylpyridine ainsi obtenue est un liquide presque incolore bouillant à 269-270° sous une pression de 748,9^{mm}; elle est plus dense que l'eau, insoluble dans ce liquide, très soluble dans l'alcool, l'éther, les acides dilués.

La solution alcoolique donne avec l'acide picrique un précipité d'aiguilles jaunes, fusibles à 161-168°,5.

Le chloroplatinate $(C^{11}H^9Az)^2 \cdot 2HCl, PtCl_4 + 3H_2O$ se présente en petites aiguilles orangées presque insolubles dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique faible.

Oxydée par le permanganate de potassium, la β -phénylpyridine a fourni de l'acide benzoïque et de l'acide nicotianique.

α -NAPHTOQUINOLÉINE.

Ce corps a déjà été décrit (voy. t. 30, p. 516). Les auteurs ont légèrement modifié le procédé de préparation en substituant la nitrobenzine à l' α -nitronaphtaline; les proportions de nitrobenzine, d' α -naphtylamine, de glycérine et d'acide sulfurique sont les mêmes que pour la β -naphtoquinoléine, et on opère de la même manière que dans la préparation de ce corps.

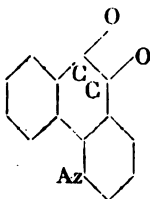
Le chromate d' α -naphtoquinoléine $(C^{13}H^9Az)^2Cr_2O_7H_2$ se présente en aiguilles jaunes assez solubles dans l'eau bouillante.

L'iodométhylate $C^{13}H^9Az \cdot CH_3I + 2H_2O$ s'obtient en chauffant à 100° pendant six heures une solution méthyllique de la base avec un excès d'iodure de méthyle.

L'oxydation de l' α -naphtoquinoléine fournit, suivant qu'elle est plus ou moins ménagée, une quinone $C^{13}H^7AzO^2$, ou un acide dicarbonique $C^{13}H^9AzO^4$.

α -naphtoquinoléine-quinone $C^{13}H^7AzO^2$. Une solution d' α -naph-

la quinoléine dans l'acide acétique cristallisable est additionnée de la quantité théorique d'acide chromique en solution acétique, et le tout est chauffé jusqu'à ce qu'on ait une solution verte ; on fait alors bouillir pendant quelques minutes, et on précipite par l'eau un liquide huileux qui ne tarde pas à cristalliser. Purifiée par cristallisation dans l'alcool et dans la benzine, la quinone $C^{13}H^7AzO^2$ se présente en aiguilles orangées, foncées, fusibles à $205-207^\circ$, assez solubles dans l'alcool, la benzine, l'éther, les acides minéraux, peu solubles dans l'acide acétique : ce corps peut être distillé. Chauffée avec de la potasse, elle donne une solution rouge vineux, puis jaune ; traitée par l'acide sulfureux, elle se transforme en un corps blanc, qui paraît être l'hydroquinone correspondante. Sa constitution est probablement la suivante :



Acide α -phénylpyridinedicarbonique $C^{13}H^9AzO^4$. On l'obtient en oxydant la base par le permanganate de potassium : on opère exactement comme pour l'acide β . L'acide α est moins soluble dans l'alcool et dans l'eau que son isomère ; il se présente en cristaux indistincts, fusibles vers $230-235^\circ$. La solution aqueuse présente les réactions suivantes : chlorure ferrique, précipité floconneux brun rougeâtre ; sulfate ferreux, coloration jaunâtre ; acétate de cuivre, liqueur bleu azur qui, au bout de quelques jours, se remplit d'aiguilles violettes ; chlorures de calcium et de baryum, rien ; sulfate de nickel, chlorure de cobalt, rien ; nitrate d'argent, précipité floconneux, soluble à chaud ; acétate de plomb, précipité blanc pulvérulent ; chlorure mercurique, précipité blanc jaune ; nitrate mercurieux, précipité floconneux blanc.

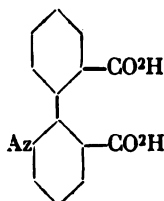
Le sel neutre de potassium est une masse vitreuse et incristallisable ; le sel acide est instable et n'a pu être purifié.

Le sel de calcium $C^{13}H^7AzO^4Ca + 2H^2O$ forme de petites lamelles assez solubles dans l'eau froide ; le sel de cuivre $C^{13}H^7AzO^4Cu + 4H^2O$ est en cristaux violets ; le sel d'argent $C^{13}H^7AzO^4Ag + 1/2H^2O$ est un précipité blanc qui noircit à l'ébullition.

Le chlorhydrate $C^{13}H^9AzO^4.HCl$, forme des croûtes cristallines assez solubles dans l'eau.

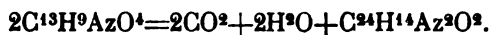
Le chloroplatinate $(C^{13}H^9AzO^4)_22HCl.PtCl^4+3H^2O$ est en lamelles orangées brillantes, très solubles dans l'eau froide.

Il est probable que l'acide α -phénylpyridinedicarbonique a pour constitution :



Acide α -dibromophénylpyridinedicarbonique $C^{13}H^7Br^2AzO^4$. En chauffant au bain-marie de l'acide α -phénylpyridinedicarbonique avec du brome, on obtient une masse vitreuse, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau : traitée par l'eau bouillante, cette masse fond, puis se dissout en perdant du brome et en donnant une solution limpide qui laisse déposer par le refroidissement de petits cristaux jaunes, fusibles à $204-205^\circ$ et ayant la composition ci-dessus. La solution ammoniacale neutre de l'acide bromé présente les réactions suivantes : sels de cuivre, précipité vert floconneux ; sels de plomb, précipité blanc pulvérulent ; sels d'argent, précipité gélatineux blanc ; sels de nickel, précipité blanc verdâtre ; sulfate ferreux, coloration jaune faible ; chlorure ferrique, flocons jaune rougeâtre.

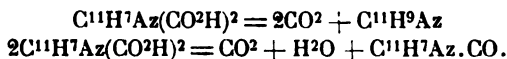
Action de la chaleur sur l'acide α -phénylpyridinedicarbonique. L'acide α -phénylpyridinedicarbonique se décompose à $240-245^\circ$, suivant l'équation :



Il suffit d'épuiser par le chloroforme le résidu de l'opération pour obtenir des cristaux ayant la formule ci-dessus. Ce corps est insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool, peu soluble dans la benzine, assez soluble dans le chloroforme et dans l'acide acétique.

L'acide chlorhydrique et la potasse le résinifient ; l'acide nitrique le dissout en rouge, et l'acide sulfurique en vert. Ce corps est instable ; son étude n'a pas été achevée.

α -phénylpyridine $C^{11}H^9Az$. La distillation sèche dans le vide d'un mélange de chaux et d'acide α -phénylpyridinedicarbonique, fournit un liquide huileux, mélangé de cristaux; le liquide est soluble dans l'acide chlorhydrique, c'est l' α -phénylpyridine; les cristaux sont insolubles dans l'acide chlorhydrique et constituent l' α -phénylpyridine-acétone $C^{11}H^7Az.CO$. Ces deux corps ont pris naissance simultanément, suivant les équations :



L' α -phénylpyridine est un liquide presque incolore, plus lour que l'eau, bouillant à $269^{\circ},5-270^{\circ},5$, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution alcoolique donne par l'acide picrique un précipité d'aiguilles jaunes, solubles dans l'alcool chaud, et fusibles à $169-172^{\circ}$.

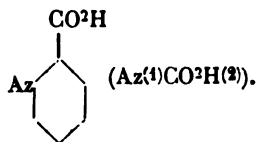
Le *chlorhydrate* de cette base est très soluble dans l'eau, mais non déliquescent; le *chloroplatinate* $(C^{11}H^9Az)^2HCl, PtCl^4$ est en fines aiguilles orangées, presque insolubles dans l'acide chlorhydrique étendu, l'alcool et l'éther.

L'oxydation de l' α -phénylpyridine par le mélange chromique à chaud a fourni aux auteurs de l'acide *picolique*, fusible à $134-136^{\circ}$.

L' α -phénylpyridine étant



il suit de là que l'acide *picolique* est



D'autre part, l'acide nicotianique ou β -pyridinecarbonique ayant pour formule $Az_{(1)}CO^2H_{(3)}$, il résulte des faits précédents que le troisième acide pyridine-monocarbonique, ou acide γ -pyridinecarbonique, ne peut avoir que la constitution $Az_{(1)}CO^2H_{(4)}$.

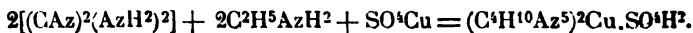
α -phénylpyridine-acétone $C^{12}H^7AzO$. Ce corps se présente en lamelles d'un jaune de soufre, fusibles à 140-142°, assez solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool, bouillant à 315°, sans décomposition.

Le *picrate* est un précipité jaune formé de lamelles, fusibles à 195-199°, et solubles dans l'alcool bouillant; le *chromate* est en prismes rouges; le *chloroplatinate* est en prismes, ayant pour formule $(C^{12}H^7AzO)^2 2HCl, PtCl^4$.

AD. F.

Sur l'éthylbiguanide et sur ses combinaisons;
par M. F. EMICH (1).

Sulfate de cupro-éthylbiguanide $(C^4H^{10}Az^5)^2Cu.SO^4H^2$. — On dissout un mélange de 7 parties de sulfate de cuivre cristallisé et de 8 parties de dicyanodiamide dans une solution aqueuse d'éthylamine à 20 0/0; et on chauffe pendant quelques heures à 100° en tubes scellés, le liquide bleu foncé ainsi obtenu; il se dépose de beaux cristaux rouges, presque insolubles dans l'eau, un peu plus solubles dans les lessives alcalines, ayant la composition ci-dessus. Ce corps s'est formé d'après l'équation.



On peut également l'obtenir par l'action de l'hydrate de cuivre sur le sulfate d'éthylbiguanide, ou du sulfate de cuivre sur l'éthylbiguanide.

Cupro-éthylbiguanide $(C^4H^{10}Az^5)^2Cu$. — On peut préparer ce corps en faisant réagir la dicyanodiamide sur une dissolution d'hydrate de cuivre dans l'éthylamine, mais il vaut mieux dissoudre le sulfate de cupro-éthylbiguanide dans l'acide sulfurique dilué, porter le liquide à l'ébullition, et ajouter un excès de soude; on obtient par le refroidissement un dépôt d'aiguilles rouge carmin, qu'on purifie par une cristallisation dans l'eau chaude. Le cupro-éthylbiguanide est peu soluble dans l'eau froide: sa solution possède une couleur violet rouge et une réaction fortement alcaline; elle attire l'acide carbonique de l'air, précipite les chlorures mercurique, zincique et magnésique, et déplace la soude et la potasse de leurs sulfates.

Ethylbiguanide $(C^2H^6Az^5)(C^2H^5)$. — Préparé par action de l'eau de baryte sur l'un des sulfates d'éthylbiguanide (voy. plus bas), et concentration de la solution dans le vide, ce corps se présente

(1) *Monatshcifte für Chemie*, t. 4, p. 395.

sous la forme d'une masse cristalline blanche, déliquescente. Cette base a une forte réaction alcaline, elle attire l'acide carbonique de l'air, et déplace l'ammoniaque de ses sels. Sous l'action de la chaleur, l'éthylbiguanide se décompose en perdant de l'ammoniaque de l'éthylamine, et de l'acide cyanhydrique, et en laissant un faible résidu de charbon.

Cette base forme deux séries de sels, des sels acides et des sels neutres.

Le sulfate neutre $(C^4H^{11}Az^5)_2SO^4H^2 + 1\frac{1}{2}H^2O$, s'obtient par l'action de l'acide sulfhydrique sur le sulfate de cupro-éthylbiguanide en suspension dans l'eau; il se présente en cristaux très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et dans l'éther, appartenant au système orthorhombique; rapport des axes : a:b:c: 1,0420:1:1,0420:1:1,3564. Il fond à 180° .

Le sulfate acide $C^4H^{11}Az^5.SO^4H^2 + 1\frac{1}{2}H^2O$, obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur une solution du précédent, est en cristaux d'aspect orthorhombique, assez solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et dans l'éther.

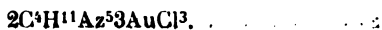
Le chlorhydrate neutre $C^4H^{11}Az^5.HCl$ se prépare par double décomposition entre le sulfate neutre et le chlorure de baryum; il forme des lamelles hexagonales très solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Le chlorhydrate acide $C^4H^{11}Az^5.2HCl$ est analogue par ses propriétés au sel neutre.

Le picrate neutre $C^4H^{11}Az^5.C^6H^3(OH)(AzO^2)^3$ forme de grands cristaux brunâtres, très solubles dans l'eau chaude.

Le picrate acide $C^4H^{11}Az^5.2C^6H^3(OH)(AzO^2)^3$ est en aiguilles soyeuses d'un jaune citron, presque insolubles dans l'eau froide.

Outre les sels précédents, l'auteur paraît avoir obtenu un chloroplatinate $C^4H^{11}Az^5.2HCl.PtCl^4$ et un chloraurate

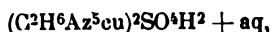


Nickelo-éthylbiguanide $(C^4H^{10}Az^5)_2Ni$. — On fait bouillir de l'éthylbiguanide avec de l'hydrate de nickel et on filtre à chaud: on obtient par le refroidissement de petits cristaux d'un jaune d'or ayant cette formule.

Le sulfate $(C^4H^{10}Az^5)_2Ni.SO^4H^2$ est en petits cristaux orangés; on l'obtient par l'action d'un excès d'éthylbiguanide sur une solution de sulfate de nickel, ou bien par la digestion prolongée de l'hydrate de nickel avec une solution de sulfate d'éthylbiguanide.

Contribution à l'étude du biguanide; par M. F. EMICH (1).

Rathke (voy. t. 33, p. 121) a décrit sous le nom de sulfate neutre de biguanide le sel $C^2H^7Az^5 \cdot SO^4H^2 + H^2O$; il a également décrit le sulfate neutre de cupro-biguanide

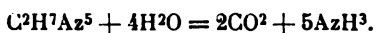


et il ajoute dans son mémoire que la substitution du cuivre à l'hydrogène dans le biguanide diminue de moitié la capacité de saturation de cette base.

A la suite de son étude sur l'éthylbiguanide base mono-acide qui forme deux séries de sels, l'auteur a pensé qu'il en doit être de même du biguanide lui-même, et que le sulfate neutre de Rathke n'est autre que le sulfate acide: il a vérifié en effet que le sel de Rathke présente au papier une réaction acide, et en outre il a préparé par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution sulfurique neutre de cuprobiquanide, un sulfate neutre au papier, de formule $(C^2H^7Az^5)^2SO^4H^2 + 2H^2O$: ce sel est en grands cristaux incolores, très solubles dans l'eau, doués d'une saveur amère.

Le biguanide est donc bien, comme sa combinaison cuivrique elle-même, une base mono-acide.

Dans un autre ordre d'idées, l'auteur a constaté que le biguanide se décompose intégralement et quantitativement en acide carbonique et en ammoniacque, par l'action de l'acide sulfurique bouillant; l'équation est la suivante:



Le biguanide se comporte en cela comme la guanidine elle-même.

AD. F.

Sur le méthylbiguanide et sur ses combinaisons;

par M. A. F. REIBENSCHUH (2).

Sulfate de cupro-méthylbiguanide



Un mélange en quantités équivalentes de dicyanodiamide et de sulfate de cuivre en poudre fine est traité à la température ordi-

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 409.

(2) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 388.

naire par une solution de méthylamine à 20 0/0 : le tout se dissout bientôt en donnant un liquide bleu foncé qui laisse déposer au bout de quelques jours des aiguilles rouges ayant la composition ci-dessus : le dépôt se fait plus rapidement si l'on chauffe la solution à 100-110° en tubes scellés. Il ne reste plus pour purifier le produit qu'un lavage à l'eau froide.

Cupro-méthylbiguanide $(C^3H^9Az^5)^2Cu + 3\frac{1}{2}H^2O$. — On traite la dicyanodiamide en poudre fine par une dissolution d'hydrate cuivrique dans la méthylamine, et on chauffe ensuite pendant quelques heures en tubes scellés à 105-110° le liquide limpide ainsi obtenu ; il se produit par le refroidissement un dépôt cristallin d'un rouge clair qui augmente encore par la concentration du liquide dans l'air sec ; mais les rendements sont faibles par cette méthode. On obtient de meilleurs résultats par le procédé suivant : on dissout du sulfate de cupro-méthylbiguanide dans de l'acide sulfurique faible, on ajoute une lessive de soude chaude jusqu'à dissolution du précipité qui se forme tout d'abord, puis on filtre à chaud : on obtient ainsi des aiguilles d'un rose foncé qui constituent le cupro-méthylbiguanide.

Méthylbiguanide $C^3H^9Az^5$. — On l'obtient en traitant par l'eau de baryte le sulfate de la base (voy. plus bas) et en concentrant dans le vide la solution ainsi obtenue. Le méthylbiguanide est un sirop épais, qui attire l'acide carbonique à l'air ; cette base forme deux séries de sels, des sels neutres et des sels acides.

Le **sulfate neutre** $(C^3H^9Az^5)^2SO^4H^2$ est en prismes rhomboïdaux très solubles dans l'eau ; on l'obtient par l'action de l'acide sulfhydrique sur une solution du sulfate de cupro-méthylbiguanide.

Le **sulfate acide** $C^3H^9Az^5SO^4H^3$, préparé en ajoutant de l'acide sulfurique à une solution du sulfate neutre, et en concentrant au bain-marie, est une masse soyeuse, semblable à l'asbeste, très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool.

Le **nitrate** et le **chlorure** s'obtiennent par double décomposition entre le sulfate et les sels barytiques correspondants ; ils sont cristallisés ainsi que le **chloroplatinate**, le **chromate** et le **picrate**.

AD. F.

Recherches sur la caféine et la théobromine ;
par MM. R. MÄLY et R. ANDREASCH (1).

Acide caféidine-carbonique, $C^8H^{12}Az^4O^3$. — Cet acide prend

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 369.

naissance par l'action des alcalis dilués sur la caféine, suivant l'équation :



On abandonne à la température ordinaire un mélange de caféine en petits cristaux et d'une lessive faible de potasse; la caféine se dissout lentement en se transformant en acide caféidine-carbonique: cette transformation s'accomplit à la température ordinaire en une quinzaine de jours; elle est plus rapide à 30°; mais on doit éviter une plus grande élévation de la température.

L'acide caféidine-carbonique peut être isolé à l'état de sel de potassium: on neutralise exactement par l'acide sulfurique, on épuise la solution par le chloroforme pour éliminer la caféine en excès, on concentre dans le vide, on précipite par l'alcool le sulfate de potassium, et on évapore enfin la solution alcoolique: le sel de potassium ainsi obtenu est sirupeux. Il vaut mieux transformer l'acide en sel de cuivre: pour cela on neutralise la solution par l'acide acétique, et on précipite par l'acétate de cuivre en excès: le sel de cuivre $(\text{C}^8\text{H}^{11}\text{Az}^4\text{O}^3)_2\text{Cu}$ se précipite en cristaux bleu de ciel; il suffit de décomposer ce sel par l'hydrogène sulfuré pour obtenir l'acide sous la forme d'aiguilles blanches, solubles dans l'eau, le chloroforme, l'alcool, insolubles dans la benzine, ayant pour formule $\text{C}^8\text{H}^{11}\text{Az}^4\text{O}^3$.

L'ébullition avec l'eau transforme l'acide caféidine-carbonique en acide carbonique et caféidine, suivant l'équation



Cette dernière base est facile à isoler à l'état de sulfate. Ce mode de décomposition de l'acide caféidine-carbonique constitue un procédé avantageux de préparation de la caféidine.

Le caféidine-carbonate de calcium $(\text{C}^8\text{H}^{11}\text{Az}^4\text{O}^3)_2\text{Ca}$ est en crêpes cristallines très solubles dans l'eau; le sel de baryum est gommeux; le sel de zinc $(\text{C}^8\text{H}^{11}\text{Az}^4\text{O}^3)_2\text{Zn}$ forme des aiguilles blanches à peine solubles dans l'eau; le sel de cadmium



se présente en cristaux incolores et efflorescents; le sel de manganèse $(\text{C}^8\text{H}^{11}\text{Az}^4\text{O}^3)_2\text{Mn}$ forme des cristaux incolores assez volumineux; le sel d'argent est instable; le sel de plomb est soluble dans l'eau.

Ces sels solubles fournissent avec le chlorure mercurique un précipité blanc volumineux.

Action des alcalis sur la théobromine. — Les auteurs avaient cru pouvoir obtenir au moyen de la théobromine un acide analogue à l'acide caféidine-carbonique : ils ont constaté contre leur attente que la théobromine n'est pas attaquée par les alcalis, mais qu'elle se combine avec eux.

La *sodium-théobromine*, obtenue par dissolution de la théobromine dans la soude, se présente en cristaux blancs déliquescents, qui sont détruits par l'acide carbonique : la solution précipite en blanc par les sels de plomb, d'argent, de zinc et de mercure.

La *baryum-théobromine* ($C^7H^7Az^4O^6$) ^2Ba se prépare en dissolvant la théobromine dans l'eau de baryte : la solution laisse au bout de quelques instants déposer des aiguilles blanches ayant la composition ci-dessus. Ce corps est très peu soluble dans l'eau froide.

Oxydation de la caféidine par l'acide chromique. — On sait que la caféine fournit par l'action du mélange chromique de la cholestrophane, suivant l'équation.



La caféidine s'oxyde lentement à froid, très rapidement à chaud sous l'action de ce réactif en donnant de la diméthylxamide. L'équation est la suivante :



Action physiologique de la caféine. — Les auteurs ont constaté que la caféine résiste à l'action du ferment pancréatique.

Ils ont constaté en outre qu'un chien peut en absorber sans inconvénient de 6 à 12 centigrammes par jour : on retrouve alors dans son urine jusqu'à 66 0/0 de la caféine ingérée ; on ne retrouve dans ce liquide aucun des produits directs de la décomposition de la caféine, méthylamine, acide diméthylparabénique, diméthylalloxane, etc. : peut-être peut-on conclure de là que la caféine traverse intégralement l'organisme et qu'elle passe en totalité dans l'urine.

ad. f.

Sur les aldeximes; par H. B. LACH (1).

Les anhydrides d'acides bibasiques sont susceptibles de se combiner avec l'hydroxylamine, en donnant les acides hydroxa-

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 18, p. 1780.

miques correspondants : c'est ainsi que l'auteur a pu obtenir avec l'anhydride phtalique l'acide *phtalylhydroxamique*, identique avec celui de Cohn; l'anhydride camphorique lui a également fourni un dérivé cristallisé dont il n'a pas établi la composition.

Les lactones, au contraire, ne réagissent pas sur l'hydroxylamine; on n'a du moins rien obtenu avec l'isocapro lactone, le phtalide et l'acide phtalylacétique. Les acides non saturés (acide oléique) ne sont pas non plus susceptibles de s'unir à l'hydroxylamine.

On sait, au contraire, d'après V. Meyer et Petraczek, que les aldéhydes donnent avec l'hydroxylamine les aldoximes correspondants : l'auteur a préparé quelques représentants de cette classe de corps.

Salicylaldoxime $C^6H^4(OH)CH(AzOH)$. — On dissout 20 grammes d'aldéhyde salicylique dans 30 centimètres cubes d'alcool, on ajoute 15 grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine en solution concentrée, et on ajoute de la soude jusqu'à réaction alcaline, en refroidissant; au bout de 24 heures, on acidule faiblement par HCl, on chasse l'alcool par distillation, et on reprend par l'éther. On obtient de beaux cristaux blancs, fusibles à 57° , très solubles dans l'éther, l'alcool, la benzine, peu solubles dans l'eau, insolubles dans la ligroïne. Ce corps n'est pas distillable.

Le *chlorhydrate* $C^6H^4AzO^2.HCl$, préparé par l'action du gaz chlorhydrique sur une solution étherée de l'aldoxime, se présente en cristaux blancs déliquescents, que l'eau froide décompose en aldoxime et acide.

Le *sel de sodium* $(C^6H^4)ONaCH(AzONa)$ s'obtient en chauffant au réfrigérant ascendant une solution alcoolique d'aldoxime avec de l'éthylate de sodium. Il cristallise avec 3 molécules d'eau. La solution aqueuse présente les réactions suivantes : sous-acétate de plomb, précipité blanc; azotate de cobalt, précipité brun; chlorure ferrique, précipité brun violacé; azotate d'argent, précipité blanc. Ce corps se résinifie à l'air. L'eau chaude le décompose instantanément.

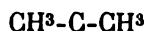
Les éthers *méthyllique* $C^6H^4(OCH^3)CH(AzOCH^3)$ et *éthyllique* $C^6H^4(OC^2H^5)CH(AzOC^2H^5)$ sont des liquides distillables avec la vapeur d'eau; on les obtient en traitant le sel de sodium par les iodures alcooliques correspondants.

L'*éther acétique* $C^6H^4(OC^2H^3O)CH(AzOC^2H^3O)$ est un liquide bouillant à 252° ; on le prépare par l'action de l'anhydride acétique sur l'aldoxime au réfrigérant ascendant.

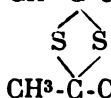
Paroxybenzaldoxime $C^6H^4(OH).CH(AzOH)$. — Aiguilles blanches fusibles à 65° , obtenues au moyen de l'aldéhyde paroxybenzoïque. Le sel de sodium cristallise avec 3 molécules d'eau, et présente les mêmes réactions que son isomère ortho.

Aldoxime de la vanilline $C^6H^3(OH)(OCH^3)CH(AzOH)$. — Cristaux fusibles à 117° , doués d'une odeur agréable.

Les aldéhydes sulfurées se comportent avec l'hydroxylamine comme les aldéhydes ordinaires : c'est ainsi que l'aldéhyde thio-benzoïque fournit du benzaldoxime.



Au contraire, la duplothio-acétone



se comporte

comme les oxydes; elle ne réagit pas sur l'hydroxylamine.

AD. F.

Sur l'acide mélanurénique; par M. E. BAMBERGER (1).

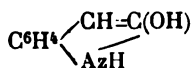
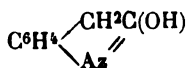
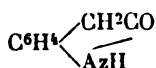
L'auteur a récemment décrit un acide auquel il avait donné le nom de dicyanodiamidocarbonique, $C^3H^4Az^4O^2$. Il a reconnu depuis que ce corps est identique et non isomérique avec l'acide mélanurénique.

AD. F.

Sur l'oxindol et l'isatoxime; par MM. Ad. BAEYER et W. COMSTOCK (2).

Oxindol.

L'oxindol peut avoir l'une des trois formules



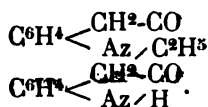
sans que les faits connus permettent de décider entre elles. L'étude de l'éther éthylique de ce corps conduit à admettre la première formule.

Éther éthylique. $C^8H^6(C^2H^5)AzO$. — Une solution alcoolique d'oxindol est chauffée pendant 2 heures au réfrigérant ascendant avec de l'iodure d'éthyle et la quantité théorique de sodium dissous dans l'alcool. Après distillation de l'alcool, l'addition d'eau de la masse en sépare l'éther cherché, sous la forme d'un liquide

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 1703.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 1704

incolors : ce corps n'est pas altéré sensiblement par l'eau de baryte à 200°; l'acide chlorhydrique à 150° est également à peu près sans action sur lui. Il faut admettre, en raison de cette grande stabilité que, dans ce corps, l'éthyle est fixé à l'azote et non au carbone, car les corps analogues qui renferment un groupe éthoxyle (éthylisatine, éthylindoxyle, éthylcarbostyryle) sont facilement saponifiés par l'acide chlorhydrique, tandis que ceux dans lesquels l'éthyle est fixé à l'azote (éthylhydrocarbostyryle, isoéthylisatine) ne sont pas attaqués par ce réactif. On est donc amené à donner à l'éther éthylique de l'oxindol et par suite à l'oxindol lui-même les formules



ISATOXIME.

On sait que l'isatine $\text{C}^6\text{H}^4 < \begin{array}{c} \text{CO-C(OH)} \\ \text{Az} // \end{array}$ s'unit facilement à l'hydroxylamine pour former l'*isatoxime* $\text{C}^6\text{H}^4 < \begin{array}{c} \text{C(AzOH)-C(OH)} \\ \text{Az} // \end{array}$, et que ce corps a été trouvé identique avec le *nitroso-oxindol* de Baeyer et Knop; or, ce dernier devrait, d'après la formule de l'oxindol $\text{C}^6\text{H}^4 < \begin{array}{c} \text{CH}^2\text{-C} \\ \text{AzH} / \end{array}$, avoir pour constitution $\text{C}^6\text{H}^4 < \begin{array}{c} \text{C(AzOH)-CO} \\ \text{AzH} / \end{array}$

Il faut donc admettre que dans la préparation de ce corps, au moyen de l'acide nitreux et de l'oxindol, il s'est fait une transposition moléculaire, car il est susceptible de fournir des dérivés mono et di-éthylés d'où il est facile de régénérer l'isatine, ce qui prouve que le nitroso-oxindol ou isatoxime appartient en réalité à la série de l'isatine.

Isato-éthyl-oxime. $\text{C}^6\text{H}^4 < \begin{array}{c} \text{C(AzOC}^2\text{H}^5\text{)-C(OH)} \\ \text{Az} // \end{array}$. On prépare ce corps par l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent de l'isatoxime : ce dernier est une poudre rouge qu'on obtient en précipitant par l'ammoniaque un mélange d'isatoxime et de nitrate d'argent en solution alcoolique. La réaction se fait à froid. On épuise le produit par l'éther; on purifie par dissolution dans la soude, précipitation par l'acide carbonique et cristallisation dans l'alcool. On obtient finalement de fines aiguilles jaunes, fusibles à 138°; ce corps n'est pas altéré par l'ébullition avec les alcalis.

On le transforme facilement en isatine par l'action successive de la poudre de zinc en présence d'acide acétique, puis du chlorure ferrique.

Éthyl-isato-éthyl-oxime. $C^8H^8 \leftarrow \begin{matrix} C(AzOC^2H^5) \\ Az// \end{matrix} C(OC^2H^5)$. On

traite par l'iodure d'éthyle dilué dans l'éther le sel d'argent de l'isatoéthylloxime, poudre rouge-brique obtenue elle-même par l'action de l'ammoniaque sur un mélange d'isatoéthylloxime et de nitrate d'argent en solution alcoolique. Au bout de 4 jours, on filtre la solution étherée, on la lave à la soude et on l'évapore : on obtient ainsi un liquide huileux qui se prend en cristaux par un froid suffisant; ce corps est d'ailleurs instable et se résinifie spontanément. La soude ou l'acide oxalique le convertissent à l'ébullition en isatoéthylloxime. Par la réduction, au moyen de la poudre de zinc et de l'acide acétique, suivie d'une oxydation par le chlorure ferrique, on le transforme en isatine.

Dibromisatoxime. $C^8H^4Br^2Az^2O^2$. On traite la dibromisatine en solution alcoolique par un mélange en proportions théoriques de chlorhydrate d'hydroxylamine, et de carbonate de sodium : on obtient un précipité de fines aiguilles jaunes, fusibles à 255°; ce corps est soluble dans les alcalis, d'où le précipite l'acide carbonique.

Dibromisatoéthylloxime $C^{10}H^8Br^2Az^2O^2$. On traite par l'iodure d'éthyle le sel d'argent et le dibromisatoxime, poudre rouge préparée par l'action de l'ammoniaque sur un mélange de nitrate d'argent et de dibromisatoxime et on fait recristalliser le produit dans la benzine : on obtient ainsi des aiguilles jaunes qui se colorent fortement à 240° et fondent à 252° : par réduction et oxydation successives, ce corps régénère la dibromisatine.

Dibrométhylisatoéthylloxime $C^{12}H^{12}Br^2Az^2O^2$. On l'obtient par l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent de la dibromisatoéthylloxime, poudre rouge préparée comme les sels précédents; on fait recristalliser le produit dans l'acétone, et on obtient de longues aiguilles jaunes soyeuses, fusibles à 115-116°. Ce corps régénère la dibromisatine par réduction et oxydation successives.

En terminant ce mémoire, les auteurs attirent l'attention sur ce fait que, tandis que les alcalis transforment à chaud l'isatine en acide isatique, l'isatoxime n'est pas altérée dans ces conditions.

Sur le benzile; par MM. H. GOLDSCHMIDT et V. MEYER (1).

Dans un récent travail sur le benzile (t. 40, p. 233), V. Meyer et M. Wittenberg avaient été conduits à admettre que ce corps ne pouvait avoir la constitution généralement admise.

Ils s'appuyaient sur ce fait que l'hydroxylamine *libre*, en réagissant sur ce corps, fournit un dérivé de composition



l'un des deux carbonyles demeurant intact.

Les auteurs ont constaté depuis que, bien que l'hydroxylamine libre ne réagisse que sur l'un des deux carbonyles du benzile, le chlorhydrate de la base réagit sur les deux carbonyles pour fournir le *diphénylglyoxime* (ou acide diphénylacétoximique) $\text{C}^6\text{H}_5\text{-C(AzOH)-C(AzOH)-C}^6\text{H}_5$, fait qui réduit à néant les considérations théoriques développées dans le précédent mémoire.

Pour préparer le diphénylglyoxime, il suffit de chauffer pendant quelques instants au réfrigérant ascendant un mélange du corps $\text{C}^6\text{H}_5\text{-C(AzOH)-CO-C}^6\text{H}_5$ en solution méthylique avec du chlorhydrate d'hydroxylamine et quelques gouttes d'acide chlorhydrique : le nouveau dérivé se dépose bientôt en lamelles blanches et brillantes, fusibles à 237°, peu solubles dans l'éther, l'alcool, l'esprit de bois, l'ammoniaque, solubles dans la soude. Les solutions donnent avec le nitrate d'argent un précipité jaunâtre.

AD. F.

Action de l'hydrogène naissant sur le pyrrol;
par MM. G. L. CIAMICIAN et M. DENNSTEDT (2).

Pyrroline. Ainsi que les auteurs l'ont indiqué dans une note préliminaire (t. 39, p. 127), l'hydrogène naissant réagit sur le pyrrol pour donner une nouvelle base $\text{C}^4\text{H}^7\text{Az}$. On opère comme il suit. On chauffe doucement au réfrigérant ascendant 20 grammes de pyrrol avec 400 grammes d'acide acétique d'une densité de 1,06 et 20 grammes de poudre de zinc; au bout de 8 heures, on ajoute de nouveau 20 grammes de poudre de zinc, puis au bout de 8 heures, encore 10 grammes. Lorsqu'il ne se dégage plus d'hydrogène, le produit verdâtre ainsi obtenu est distillé dans le vide au bain-marie : il passe du pyrrol inaltéré que l'on peut ré-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 40, p. 1616.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 40, p. 1536-1544.

cupérer en saturant par la potasse et en épuisant par l'éther. Le résidu de cette distillation est dissous dans l'eau, la solution séparée du zinc par décantation et additionnée d'acide chlorhydrique : il se fait un précipité blanchâtre que la chaleur transforme en résines analogues au rouge de pyrrol et qu'on n'a pu étudier. Le liquide filtré, débarrassé de zinc par l'acide sulfhydrique, est évaporé à sec après addition d'acide chlorhydrique, et le résidu de cette évaporation distillé dans un courant de vapeur d'eau en présence de potasse caustique : pendant cette opération, il se dégage de l'ammoniaque. Le liquide distillé est additionné d'acide chlorhydrique et évaporé à sec ; le résidu est distillé avec de la potasse concentrée ; enfin, les premières portions du liquide distillé sont séchées sur la potasse fondue et distillées une dernière fois.

On obtient enfin une base C^4H^7Az , bouillant à $90-91^\circ$. Les auteurs lui donnent le nom de pyrroline (au lieu de celui de déhydropyrrol qu'ils avaient primitivement employé). Cette base est très soluble dans l'eau. Elle attire l'acide carbonique de l'air pour former un carbonate déliquescent.

Le *chlorhydrate* $C^4H^7Az.HCl$, préparé par l'action du gaz chlorhydrique sur la base en solution étherée, fond à $173-174^\circ$.

Le *chloroplatinate* $(C^4H^7Az.HCl)^2PtCl^4$ se présente en cristaux orangés, tricliniques, assez solubles dans l'eau bouillante.

Action de l'iodure de méthyle sur la pyrroline. L'iodure de méthyle réagit vivement sur une solution méthylique de pyrroline en donnant de belles lamelles nacrées, très solubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool froid, fusibles avec décomposition à 280° , qui constituent l'*iodure de diméthylpyrrolylammonium* $C^4H^6Az.CH^3.CH^3I$.

La potasse ne décompose pas cet iodure, mais le précipite sans altération de ses solutions aqueuses ; le chlorure d'argent récemment précipité le convertit en un chlorure correspondant ; l'oxyde d'argent le convertit en un liquide fortement alcalin qui se décompose par la distillation en donnant une huile à odeur de carbylamine.

Le *chloroplatinate* $(C^4H^6AzCl)^2PtCl^4$ forme des aiguilles orangées contenant une quantité variable d'eau de cristallisation.

Les eaux mères d'où s'est déposé l'iodure de diméthylpyrrolylammonium renferment de l'iodhydrate de pyrroline $C^4H^7Az.HI$, qu'elles abandonnent par l'évaporation en prismes ou en aiguilles.

L'action de l'iodure de méthyle sur la pyrroline peut donc être exprimée par l'équation :



Nitrosopyrroline $\text{C}^4\text{H}^6\text{Az}.\text{AzO}$; à une solution de la base dans l'acide sulfurique faible, on ajoute la quantité théorique de nitrite de potassium, puis on fait bouillir tant qu'il se dégage de l'acide azoteux et on épuise par l'éther. On obtient un liquide huileux jaunâtre, qui se prend après distillation dans le vide, en aiguilles incolores, fusibles à $37-38^\circ$, très solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther. Ce corps possède une odeur aromatique. Par l'acide sulfurique et le phénol, il donne la réaction des nitrosamines.

D'après l'action de l'iodure de méthyle et celle de l'acide nitreux, on peut admettre que la pyrroline est une base secondaire, et lui donner la formule $\text{C}^4\text{H}^6.\text{AzH}$. AD. P.

Sur quelques réactions anormales; par M. G. MEYER (1).

On sait qu'en traitant les sels de quelques acides



par les iodures alcooliques, on obtient généralement des mélanges des véritables éthers de ces acides et de leurs isomères. L'auteur admet que ces réactions anormales sont dues à la présence de valences libres dans les acides en question, qui se comportent d'après ceci comme des corps non saturés. Il a étudié spécialement l'action de l'iodure de méthyle sur l'arsénite et le stannite de soude.

On chauffe à 75° pendant quelques heures un mélange d'alcool, de CH^3I et d'arsénite de soude aqueux ; on reprend la masse cristalline par l'eau, et on ajoute HCl ; on fait passer un courant de H^2S dans la liqueur acide ; il se précipite une masse jaune résineuse, à odeur d'asa fœtida, constituée par un mélange de soufre, de monosulfure et de bisulfure de méthylarsine CH^3AsS^2 ; on traite le produit par CS^2 qui dissout le soufre et le monosulfure ; le résidu est repris par AzH^3 et reprécipité par HCl ; un nouveau traitement au sulfure de carbone fournit du bisulfure de méthylarsine CH^3AsS^2 , à l'état de pureté, sous forme d'une poudre jaunâtre, douée d'une légère odeur d'asa fœtida,

(*) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 22, p. 1429.

qui se décompose lorsqu'on la chauffe en sulfure de méthyle et en sulfure d'arsenic.



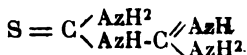
Si à la liqueur provenant de l'action de CH^3I sur l'arséite de Na, on ajoute le réactif ammoniaco-magnésien, il se forme un léger précipité floconneux ; ce liquide filtré reste clair par addition de CaCl^2 ; par l'ébullition, il se sépare un précipité cristallin ; on filtre, on dissout dans l'acide acétique très étendu, on ajoute de l'ammoniaque et on précipite en chauffant. Le corps obtenu a pour formule $\text{CH}^3\text{AsO}^2\text{Ca} + \text{H}^2\text{O}$.

L'action de l'iodure de méthyle sur le stannite de soude a donné des résultats analogues. On a obtenu un acide méthylstannique, $\text{CH}^3\text{SnO}^2\text{H}$, ou son anhydride $(\text{CH}^3\text{Sn})^2\text{O}^2\text{H}^2$, et le sulfure correspondant, sous la forme de poudres blanches cristallines, solubles dans l'acide chlorhydrique. La solution chlorhydrique, évaporée sur de la chaux vive, abandonne un corps cristallin, fumant faiblement à l'air, qui est probablement un chlorure CH^3SnCl^3 .

G. DE R.

Sur la dicyanamide ; par M. E. BAMBERGER (1).

En traitant la dicyanamide par une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré à 60-70°, il se forme de la *guanylthio-urée*, décrite précédemment par M. Rathke (2), qui lui a attribué la formule



Si on opère avec de l'hydrogène sulfuré en présence d'ammoniaque, à une température supérieure à 60°, on obtient outre la guanylthio-urée, du sulfocyanate d'ammonium et de la thio-urée ordinaire. Si l'action a lieu à la température ordinaire, il ne se forme, quoique très lentement, que de la guanylthio-urée. On peut également préparer ce dernier corps en chauffant un sel de la guanylurée avec de l'hydrogène sulfuré en solution aqueuse.

La dicyanamide, traitée à froid par le zinc et l'acide chlorhydrique donne de l'ammoniaque et de la méthylamine. On peut préparer un sel sodique de la dicyanamide $\text{C}^2\text{Az}^2\text{H}^2\text{Na}$, en addi-

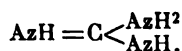
(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 16, p. 1459.

(2) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 12, p. 775.

tionnant la dissolution alcoolique d'alcool soluble dans l'eau et dans l'alcool éther. L'acide chlorhydrique le transforme.

L'acide chlorhydrique réagit à froid avec la guanylurée (Haag). A 130° l'acide amidé, qui se sépare de la dissolution en flocons blancs, amorphes.

Enfin, l'auteur discute la forme de la dicyanamide; il trouve que l'expression

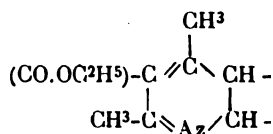


s'accorde mieux avec les propriétés de la dicyanamide proposée par Baumann $\text{AzH} = \text{C} < \begin{matrix} \text{Az} \\ \text{Az} \end{matrix}$

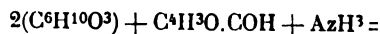
Sur l'introduction de radicaux dans le groupe pyridique; par MM. R.

Les auteurs ont étudié l'action de quelques aldéhydes-ammoniacaux à l'égard de

Lorsqu'on mélange une molécule de deux molécules d'éther acétylo-acétique avec son volume d'acétone, on obtient un corps cristallin que l'on purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool étendu. On obtient des cristaux à 156-157°, qui sont constitués par l'acide hydrophényl-dicarbolutidique



En remplaçant l'aldéhyde benzoïque par l'aldéhyde furfuryl, on obtient un corps fusible à 164° constitué par l'acide hydrofurfuryl-dicarbolutidique formé



Ces deux substances oxydées en solution

nitreux, perdent deux atomes d'hydrogène; on obtient ainsi les éthers des acides *phényl* et *furfuryl-lutidine-carbonique*. Le dérivé phénylique fond à 66-67°.

G. DE B.

Sur la méthyl-naphtaline; par M. P. BESSNECK (1).

L'auteur a préparé de l' α -méthyl-naphtaline en partant de l'acide α -naphtylacétique.

En soumettant à la distillation sèche un mélange de une partie d'acide α -naphtyl-acétique avec trente-quatre parties de chaux vive, il passe un liquide fluorescent, brun rouge, qui est traité par un alcali et par un acide. La dissolution étherée est desséchée sur du chlorure de calcium et soumise à la distillation. A 232° il passe un liquide incolore, qui est constitué par de l' α -méthyl-naphtaline. Dix grammes d'acide α -naphtylacétique fournissent ainsi cinq grammes d'hydrocarbure.

G. DE B.

Sur la transformation des phénols en nitriles et en acides; par M. R. HEIM (2).

L'auteur a étudié la transformation des éthers phosphoriques en nitriles et en dérivés carbonylés.

Benzonitrile $C^6H^5.CAz$. On chauffe dans un tube à combustion un mélange de parties égales de ferricyanure de potassium et de phosphate triphénylique; le liquide distillé est purifié par entraînement à la vapeur d'eau. On obtient ainsi 1 gramme de benzonitrile en partant de 20 grammes de phosphate triphénylique. On saponifie le nitrile par l'acide chlorhydrique à 180°.

On obtient des rendements plus élevés en nitrile, en chauffant le mélange dans un ballon à fractionner de manière à distiller le benzonitrile au fur et à mesure de la formation. Le rendement atteint ici 23 0/0 du rendement théorique. Avec le cyanure de potassium on atteint 25 0/0.

Outre le nitrile, on obtient une certaine quantité de phénol et de nitrile téréphtalique $C^6H^4(CAz)^2_{(1)(4)}$.

Tolunitriles $C^6H^4(CAz)(CH^3)$. Dans les mêmes circonstances, un mélange de phosphate tri-*p*-crésylique et de cyanure de potassium donne le nitrile de l'acide toluïque à côté de *p*-crésylole et d'un dicyanure $C^6H^3(CAz)^2(CH^3)$.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 1546.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 16, p. 1771.

Le phosphate tri-*o*-crésylique donne du nitrile-*o*-toluique $C^6H^4(CH^3)_2(CAz)_3$. Rendement 25 0/0.

Naphtonitriles $C^{10}H^7(CAz)$. Ces corps prennent naissance par la distillation des phosphates naphtyliques avec du ferrocyanure de potassium. On obtient jusqu'à 22 0/0 de β -cyanure et 20 0/0 du dérivé α .

G. DE B.

Sur quelques éthers phéniques de l'acide phosphorique;
par M. R. REIM (1).

L'auteur a étudié l'action de l'oxychlorure de phosphore sur divers phénols.

Action de l'oxychlorure de phosphore sur le phénol ordinaire. Pour obtenir un rendement satisfaisant en phosphate triphénylique $PO(OC^6H^5)^3$, on opère de la manière suivante :

On chauffe au réfrigérant à reflux une molécule d'oxychlorure avec un peu plus de trois molécules de phénol, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique; on distille l'excès de phénol et on soumet le résidu à la distillation dans le vide partiel.

On peut aussi agiter le produit de la réaction avec de la soude caustique qui enlève le phénol, et faire cristalliser le résidu dans l'éther. On obtient ainsi 80-95 0/0 du rendement théorique.

Action de l'oxychlorure de phosphore sur le para-crésylol. L'oxychlorure de phosphore réagit sur l'*o*-crésylol en donnant le phosphate tricrésylique $PO(OC^6H^4CH^3)^3$.

Ce corps se prépare comme le dérivé phénylique correspondant. Il forme des cristaux fusibles à 77°,5-78°. Le rendement en phosphate atteint 92-97 0/0.

On a préparé de la même manière le dérivé correspondant de la série ortho. Il forme une huile jaunâtre, incristallisable, qui se décompose légèrement par la distillation.

L'auteur a également préparé les dérivés de l' α et du β -naphtol.

On chauffe le mélange de manière à le maintenir en ébullition faible et on enlève l'excès de naphtol par la soude caustique; le liquide est purifié par cristallisation dans l'alcool additionné de noir animal.

Le dérivé β forme des aiguilles fusibles à 140°,5-141°. Le dérivé α fond à 144°,5-145°. Les rendements varient entre 58 et 85 0/0 du rendement théorique.

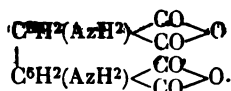
G. DE B.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 26, p. 1788.

Sur l'acide azophtalique; par MM. A. CLAUS et G. HEMMANN (1).

Lorsqu'on fait bouillir de l'acide azophtalique avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, il se forme une masse légère d'un jaune de soufre, insoluble dans les réactifs usuels, les alcalis exceptés.

Ce corps est constitué par l'anhydride de l'acide benzidine-tétracarbonique,



Il fond au-dessus de 360° en se décomposant. Traité à l'ébullition par une dissolution de carbonate de potassium, il se transforme en un sel acide $\text{C}^{12}\text{H}_4(\text{AzH}_2)_2(\text{COOK})_2(\text{CO.O.CO}) + 5\text{H}_2\text{O}$.

Ce corps cristallise en prismes ambrés, qui perdent leur eau de cristallisation à 110°.

Le sel de sodium correspondant, forme une masse grise formée d'aiguilles microscopiques, solubles en brun dans l'eau.

Le sel d'argent s'obtient en traitant un des deux sels précédents par le nitrate d'argent. Il forme une poudre légère, d'un jaune clair, qui se décompose à la lumière.

On a également préparé un sel d'argent tétrabasique



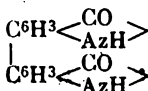
en précipitant par l'azotate d'argent une dissolution d'anhydride dans l'ammoniaque en excès, jusqu'à disparition de l'odeur d'ammoniaque.

En soumettant une dissolution du sel ammoniacal à l'ébullition, l'ammoniaque se dégage et il commence à se séparer des flocons d'anhydride; si à ce moment on redissout le précipité au moyen de quelques gouttes d'ammoniaque concentrée, on obtient de beaux cristaux prismatiques jaunes, formés par un sel monobasique, $\text{C}^{16}\text{H}_8\text{Az}_2\text{O}^8(\text{OAzH}^4)$.

Lorsqu'on chauffe l'anhydride à une température élevée, il se forme un sublimé d'aiguilles jaunâtres, qu'on purifie par cristallisation dans l'éther ou l'alcool absolu. Ce corps a pour formule $\text{C}^{14}\text{H}_8\text{Az}_2\text{O}^2$; on doit l'envisager comme un anhydrimide d'un

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 10, p. 1759,

acide benzidine-dicarbonique,



Ce corps fond à 283°; chauffé à 160-200° avec de l'eau, il ne s'altère guère; l'éthylate de sodium est également sans action sur lui. Chauffé avec les bases alcalines en dissolution aqueuse, il se colore en brun; les acides précipitent des flocons volumineux solubles dans l'eau et dans l'alcool, fusibles à 285° en se décomposant.

G. DE B.

Sur quelques dérivés de l'acide paracrésylol-glycolique;
par M. M. NAPOLITANO (1).

L'auteur a préparé l'acide crésylolglycolique, décrit précédemment par Gabriel (2), en chauffant au bain-marie un mélange de 98 grammes de paracrésylol, 84 grammes d'acide monochloro-acétique, et en ajoutant peu à peu 400 grammes de solution de soude caustique (D=1,8).

On purifie le produit par cristallisation dans l'eau bouillante.

Le sel sodique cristallise avec 1/2 ou 1 molécule d'eau; le premier cristallise en prismes, le second en lamelles.

Le sel barytique (C⁹H⁹O³)²Ba+2H²O, est dimorphe et peu soluble dans l'eau froide.

Le sel de plomb (C⁹H⁹O³)²Pb+H²O cristallise difficilement; il est assez soluble dans l'eau mère à froid. La solution concentrée se décompose légèrement par l'ébullition.

G. DE B.

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 43, p. 73.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 44, p. 923.

Le Gérant: G. MASSON.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

(TOMES XXXIX ET XL, NOUVELLE SÉRIE, ANNÉE 1883, 1 ET 2.)

A

- AORESTINI (A.). Dériv. de l'hexahydronaphthaline, **1**, 485.
 ALEKINE. Sur le di-isooctyle, **2**, 186.
 ALÈN (L.-E.). Dériv. nitrés des acides naphthyl-disulfureux, **1**, 63.
 ALEXÉEFF. Rech. thermiques sur les solut. aqueuses de l'acide salicylique à l'état solide et liquide, **2**, 25-26. — Chal. spécif. des dissolut. et des mélanges des liquides, **2**, 192. — Solubilité de l'aniline dans l'eau à diverses tempér., **2**, 193.
 ALEXÉEFF et KISSEL. Acide azo-cuminique, **2**, 72.
 ALLARY (E.). Dispositif pour l'emploi du saccharimètre à pénombres, **2**, 367.
 ALLEN et UNDERWOOD. Oxydat. de la diéthylbenzine, **2**, 100.
 ALMEDINGEN. Transform. du crotonylène en hexaméthylbenzine, **2**, 20.
 ANTHOR (C.). Teneur de la bière en glycérine, **2**, 345.
 ANDRÉ (G.). Bromures ammoniacaux et oxybromures de zinc, **1**, 398. — Sels doubles de plomb; **2**, 14 à 18.
 ANDREASCH (R.). Oxydation des bases obtenues par l'action des composés halogénés sur les sulfo-urées, **2**, 42-43. Voy. MALT (R.).
 ANSCHUTZ (R.). Act. de $Al^{III}Br^3$ sur un mélange de C^4H^6 et de dibromure d'acétylène symétrique, **2**, 318.
 ANSCHUTZ (R.) et ELTZBACHER (F.). Nouv. synthèse de l'anthracène, **2**, 318.
 ARCHBOLD (G.). Fabrication de la pâte à papier, **1**, 683.
 ARNELL (K.-E.). Acide naphthyl-sulfureux α -chloré, **1**, 62.
 ARNOLD (C.). Manière d'isoler le principe toxique contenu dans certaines plantes du genre lupin, **2**, 339.
 ARZRUNI (A.). Voy. COSSA.

B

- ASCHAN (Ossian). Action du phénylsé-névol sur acides gras amidés, **2**, 475.
 ASCHENBRANDT (H.). *p*-diéthylbenzine, **2**, 224.
 AUSTEN (P.). Précipitation de l'acide stannique du stannate de sodium, **1**, 651.
 BACKMANN (Alb.). Chloréthylate d'éthylidène et réaction entre les alcools et les acétals, **2**, 375.
 BAEYER (Ad.). Acide benzoylacétique, **1**, 477.
 BAEYER (Ad.) et VIAGO DREWSSEN, indigo par aldéhyde orthonitrobenzoïque, **1**, 606.
 BAEYER (Ad.) et BLOEM (Fr.). Acide orthoamidophénylpropionique et dér., **1**, 340.
 BAEYER (Ad.) et Sp. OECONOMIDES. Isatine, **1**, 301.
 BAEYER (Ad.) et COMSTOCK (W.). Sur l'oxindol et l'isatoxime, **2**, 565.
 BALLO (M.). Emploi de Mg comme agent réducteur, **2**, 373.
 BAMBERGER (E.). Formation de la phénylxanthogénamide, **1**, 126. — Sur la dicyanamide, **2**, 671. Acide mélanurénique, **2**, 565.
 BANDROWSKY (M.). Acide propargylique, **1**, 455; acide acétylène-dicarbonique, **1**, 525.
 BARBIER (Ph.). Chlorhydrates liquides de térébenthène, **2**, 323.
 BARTH (L.) et SCHREDER (J.). Act. de la soude fondante sur l'orcine et l'acide gallique, **1**, 74. — Fusion de l'acide benzoïque avec K^2O , **1**, 474. — Sur l'oxyhydroquinone, troisième trioxylbenzine isomérique, **2**, 223.
 BARTH (L.) et WEIDEL (H.). Oxydat. de la morphine, **2**, 501.
 BARTOLI (A.) et PAPASOGLI (B.).élec-

- trol. de l'eau et des solutions d'ac. borique; électrolyse des dissolut. d'ac. fluorhydrique et d'antimoniate de potasse avec des électrodes de charbon, **2**, 283. — Électrolyse de différ. composés binaires et d'autres substances au moyen d'électrodes en charbon, **2**, 284.
- BASAROFF. Oxydation du soufre répandu sur les vignes, **2**, 24.
- BAUBIGNY. Product. des amines, **1**, 521.
- BAUER (A.). Acide pimélique, **2**, 538. — Nouv. ac. de la série $C^mH^{2m+2}O^p$, **2**, 539.
- BAUMANN (E.). Acide phénylmercapturique, cystine et sérine, **1**, 557.
- BAUR (von) et STAEDEL (W.). Diméthylxylidines, diméthylmétachloroaniline, diméthylphénétidine, **1**, 687.
- BÉCHAMP (A.). Act. de H^2O^2 sur la fibrine, **1**, 522.
- BECKER (H.). Nitrotoluidine symétrique, **1**, 46.
- BECKER (Paul). Métanitrodiphénylméthane, **1**, 479.
- BECKMANN (E.). Aluminates de Ba, **1**, 292. Combin. d' Al^2O^3 avec BaO et les sels de Ba, **1**, 294. — Hydrate de baryum et sels halogénés de Ba, **1**, 601.
- BEER (Al.). Acides itamaliq., paraconique et aconique, **2**, 125-127.
- BEKÉTOFF. Déplacements réciproques des métaux, **2**, 71. — Formation et propr. de Na^2O , **2**, 491.
- BEILSTEIN et KURBATOFF. Pétrole de Bakou et ses hydrocarbures, **2**, 27-28.
- BEILSTEIN (F.) et WIEGAND (E.). Huiles étherées, **1**, 495.
- BEMMELEN (J. van). Hydrates de glucinium, **1**, 514.
- BENDER (F.). Voy. BERNTHSEN.
- BENEDIKT (R.). Dérivés chloroxylés et bromoxylés de la benzine, **2**, 227.
- BENEDIKT (R.) et SCHMIDT (M. von). Dérivés halogénés, **2**, 506.
- BERGER (F.) et HENIG (M.). Action de $CHCl^3$ sur naphthaline en présence d' Al^2Cl^6 , **1**, 179.
- BERGLUND (Em.). Sépar. de Cu d'avec Zn par H^2S , **2**, 351.
- BERNHEIMER (O.). Transform. de l'acide glutarique, **1**, 459.
- BERNTHSEN (A.). Prépar. de la base $C^mH^{2m+2}Az$. Dér. de la benzénylisodiphénylamidine, **1**, 478. — Dinitrotoluène liquide et nitrotoluidine en dérivant, **1**, 529. — Format. de bases tertiaires au moyen d'acides organiques et d'amines, **1**, 319.
- BERNTHSEN (A.) et BENDER (F.). Dérivation du styrol, **1**, 173.
- BERTHELOT. États isomér. des sels halogénés, **1**, 17. — Doubles décomposition des sels halogénés d'argent, **1**, 21. Iodure de plomb, **1**, 28. — Déplacements réciproques des corps halogénés, **1**, 58. — Déplacements réciproques des acides combinés avec l'oxyde de mercure, **1**, 104. Union de H libre avec C^mH^m , **1**, 145. — Transformation de CO^2 en urée et sulfo-urée, **1**, 145. Électrolyse de H^2O^2 , **1**, 146. — Décomposition de CAZ , **1**, 149. — Observations relat. à la communic. de Tommasi sur les relations numér. entre les données thermiques, **1**, 97. — Absorption des gaz par le platine, **1**, 109. — Réactions entre le soufre, le carbone, leurs oxydes et leurs sels, **2**, 362 à 367; rech. sur les chromates; **2**, 405; chal. de format. de l'acide chromique, **2**, 410; hyposulfites alcalins, **2**, 413; sulfites alcalins, **2**, 415; décomposit. pyrogénée du sulfite de potasse, **2**, 414; méta-sulfites, **2**, 416.
- BERTHELOT et LOSVAY. Sels doubles préparés par fusion, **1**, 52.
- BERTHELOT et OCIER. Recherches sur les hyposozotites, **2**, 404-405.
- BERTHELOT et VIELLE. Onde explosive, **2**, 353-362. — Sélénure d'azote, **2**, 420.
- BERTONI (G.). Nitro- et nitrosométhacrésylol, **1**, 92.
- BERTONI (G.) et RAIMONDI (C.). Toxicité de l'hydroxylamine, **1**, 323.
- BESTHORN (E.) et FISCHER (Em.). Sulfo-urées de la phénylhydrazine, **1**, 78. — Nouv. classe de matières colorantes, **2**, 238.
- BIDET (A.). Voy. NAUDIN.
- BIEDERMANN (H.). Caféine et ses sels, **2**, 245.
- BILLITZ (G.) et HEUMANN. Nouv. modes de format. du chlorure de pyrosulfuryle et de la chlorhydrine sulfurique, **2**, 294.
- BINDSCHIEDLER (R.). Sur les safranines, **2**, 332.
- BLAKE (J.). Pouvoir toxique relatif des sels métalliques, **2**, 300.
- BLOEM (F.). Voy. BAETTER.
- BOEHMER (C.). Absorption de l'oxyde azot. par MnO^2K et CrO^2H^2 , **2**, 512.
- BOERNSTEIN (E.). Méthylantraquinone et dériv., **1**, 244.
- BOESLER (Magnus). Orthocrésylhydrazine, **1**, 81.
- BOESSNECK (P.). Dériv. du cyanure d' α -naphthoyle, **1**, 491. — Dériv. de l'acide α -naphthoïque, **2**, 317; sur la méthylanaphthaline, **2**, 578.

- BETTCHER (W.).** Transposition moléc. détermin. par un anhydride, **2**, 391.
BOGDANOFF. Analyse des argiles de Kieff, **2**, 72.
BOHMER (C.). Nouv. méth. de dos. de l'oxyde azotique, **2**, 346.
BOHN (R.) et HEUMANN (K.). Parazophépol, **2**, 222.
BORDET. Voy. CAILLETET.
BORGSMANN (E.). Voy. FRESSENIUS (R.).
BOSETTI (E.). Véraltrine officinale, **2**, 246.
BOSSHARD. Voy. SCHULZE.
BOURGEOIS (Léon). Reproduction par voie ignée de silicates, titanates et carbonates, **2**, 291.
BOUSSINGAULT. Composit. des subst. minérales combustibles, **2**, 350.
BOUTLEROW (A.). Poids atomiques, **1**, 263.
BRAUNS (F.) et ZINCKE (Th.). β -naphthoquinotoluide, **1**, 484.
BREDT (J.). Action de AzO^{H} sur les ac. gras contenant le groupe isopropyle, **1**, 679.
BROCK. Emploi des boues calcaires du procédé *Schaffner et Helbig* pour la fabric. de la soude brute, **2**, 81-83.
BRUNCK (H.) et GRAEBE (C.). Bleu d'alizarine soluble, **1**, 141.
BRUNEAU et MIRON. Reproduction de la calcite et de la withérite, **1**, 518.
BURI (E.). Acides hydropipérique et piperhydronique, **2**, 136.
BURTON B.S.). Oxydure de phosphore, **4**, 212.
- C**
- CAILLETET (L.) et BORDET.** Hydrates qui se forment par la pression et la détente, **1**, 512.
CALM (A.). Acide paradichlorazobenzolmonosulfoné, **1**, 235.
CANZONERI (F.). Dibromonaphtaline, proven. du β -naphtol, **1**, 181.
CANZONERI (F.) et SPICA (G.). Dériv. bromés de la toluquinone, **1**, 465.
CARNOT (Ad.). Présentation d'un rapport sur l'assainissement des cimetières, **1**, 562. — Nouvelle réaction des sels d'or, **2**, 90 et 162.
CAZENEUVE (P.). Camphre monochloré, **1**, 116 et 501. — Camphre chloronitré, **1**, 503.
CERESOLE (M.) et MEYER (V.). Constit. des corps nitrosés, **1**, 449.
CERESOLE (M.). Ac. acétyl-acétiques, **1**, 35.
- CHANCE (A.-M.).** Régénérat. du soufre des marcs de soude, **2**, 75-81.
CHANCEL. — Acides alkylnitieux, **2**, 2; préparat. de l'iode de propyle, **2**, 2 et **1**, 648.
CHANLAROFF (M.). Act. de l'ac. thio-acétique sur le sulfocyan. d'éthyle, **1**, 124.
CHAPERON (G.). Voy. DE LALANDE (F.).
CHAPOTEAUT (P.). Suc gastrique, **1**, 554.
CHASE PALMER. Oxydation de la *m*-toluène sulfamide, **2**, 311. — Acides sulfocinnamiques, **2**, 312-314.
CHÉCHOUKOFF. Act. de Cl sur un excès d'isobutylène, **2**, 185-186.
CHICANDARD (G.). Fermentat. panaire, **2**, 309.
CIAMICIAN (C.-L.) et DENNSTEDT (M.). Action de H naissant sur le pyrrol, **1**, 454 et **2**, 568. Dériv. de l'ac. citraconique, **1**, 454. — Série du pyrrol, **1**, 457. Act. de CyCl sur le pyrrol-potassium, **1**, 459.
CIAMICIAN (G.-L.) et SILBER (P.). Dé-
 rivation du carbazol, **1**, 89.
CLAESSENS (P.). Nouv. méthode de dos. du soufre dans les matières organ., **2**, 348.
CLAISEN (L.) et CRISMER (L.). Act. de l'aldéh. benzoïque sur l'ac. et l'éth. maloniques, **2**, 483.
CLAISEN (L.) et MATTHEWS (F.). Combin. de HCl avec HBr, **2**, 199. — Condensat. de l'acéto-acétate d'éthyle avec les aldéh., **2**, 473.
CLAUS (Ad.). Ac. dibromosuccinique proven. de l'ac. diamidosuccinique, **1**, 122. — Sur l'amarine, **1**, 168.
CLAUS (Ad.) et ENGELSING (H.). Act. de SO^{H} sur l'ac. α -nitranthraquinone-sulfonique, **2**, 492.
CLAUS (Ad.) et HEMMANN (G.). Acide azophtalique, **2**, 575.
CLAUS (Ad.) et SCHNEIDER (E.). Dér. de l'ac. anthraquinone- α -disulfoné, **2**, 491.
CLAUSNITZER (F.) et MEYER (Ad.). — Emploi d'une chaux ayant servi à l'épuration du gaz, **1**, 427.
CLERMONT (A.). Prépar. des éthers de l'ac. trichloracétique, **2**, 302.
CLERMONT. Voy. JANNETAZ.
CLÈVE (P.-T.). Correspond. suédoise, **1**, 62, 63, 316. — Poids atom. de l'yttrium, **1**, 120; — du lanthane, **1**, 151; — du didyme, **1**, 289.
CLOEZ (Ch.). Acétone pentachlorée, **1**, 636.
COBENZL (A.) et SKRAUP (Zd.-H.). α et β -naphtoquinoléines, **2**, 550-558.
COLLAN (Uno) et HJELT (E.). Camphre de lédon, **1**, 496.
COCHETEUX (A.). Voy. KRUTWIG (J.).

- trol. de l'eau et des solutions d'ac. borique; électrolyse des dissolut. d'ac. fluorhydrique et d'antimoniate de potasse avec des électrodes de charbon, **2**, 283. — Électrolyse de différ. composés binaires et d'autres substances au moyen d'électrodes en charbon, **2**, 284.
- BASAROFF. Oxydation du soufre répandu sur les vignes, **2**, 24.
- BAUBIGNY. Product. des amines, **1**, 521.
- BAUER (A.). Acide pimélique, **2**, 538. — Nouv. ac. de la série $C^mH^{2m+4}O^4$, **2**, 539.
- BAUMANN (E.). Acide phénylmercapturique, cystine et sérine, **1**, 557.
- BAUR (von) et STAEDL (W.). Diméthylxylylindines, diméthylmétachloraniline, diméthylphénétidine, **1**, 667.
- BÉCHAMP (A.). Act. de H^2O^2 sur la fibrine, **1**, 522.
- BECKER (H.). Nitrotoluidine symétrique, **1**, 46.
- BECKER (Paul). Métanitrodiphénylméthane, **1**, 479.
- BECKMANN (E.). Aluminates de Ba, **1**, 292. Combin. d' Al^2O^3 avec BaO et les sels de Ba, **1**, 294. — Hydrate de baryum et sels haloides de Ba, **1**, 601.
- BEER (Al.). Acides itamalique, paraconique et aconique, **2**, 125-127.
- BÉKÉTOFF. Déplacements réciproques des métaux, **2**, 71. — Formation et propr. de Na^2O , **2**, 191.
- BEILSTEIN et KURBATOFF. Pétrole de Bakou et ses hydrocarbures, **2**, 27-28.
- BEILSTEIN (F.) et WIEGAND (E.). Huiles éthérées, **1**, 495.
- BEMMELN (J. VAN). Hydrates de glucinium, **1**, 514.
- BENDER (F.). Voy. BERNTHSEN.
- BENEDIKT (R.). Dérivés chloroxylés et bromoxylés de la benzine, **2**, 227.
- BENEDIKT (R.) et SCHMIDT (M. VON). Dérivés halogénés, **2**, 505.
- BERGER (F.) et HÆNIG (M.). Action de $CHCl^3$ sur naphthaline en présence d' Al^3Cl^3 , **1**, 179.
- BERGLUND (Em.). Sépar. de Cu d'avec Zn par H^2S , **2**, 351.
- BERNHIMER (O.). Transform. de l'acide glutarique, **1**, 159.
- BERNTHSEN (A.). Prépar. de la base $C^mH^{2m}Az$. Dér. de la benzénylisodiphénylamidine, **1**, 478. — Dinitrotoluène liquide et nitrotoluidine en dérivant, **1**, 529. — Format. de bases tertiaires au moyen d'acides organiques et d'amines, **1**, 319.
- BERNTHSEN (A.) et BENDER (F.). Dérivation du styrol, **1**, 173.
- BERTHELOT. États isomér. des sels haloides, **1**, 17. — Doubles décomposition des sels haloides d'argent, **1**, 21. Iodure de plomb, **1**, 28. — Déplacements réciproques des corps halogènes, **1**, 58. — Déplacements réciproques des acides combinés avec l'oxyde de mercure, **1**, 104. Union de H libre avec C^mH^m , **1**, 145. — Transformation de COS en urée et sulfo-urée, **1**, 145. Electrolyse de H^2O^2 , **1**, 146. — Décompos. de CAZ, **1**, 149. — Observations relat. à la communic. de Tommasi sur les relations numér. entre les données thermiques, **1**, 97. — Absorption des gaz par le platine, **1**, 109. — Réactions entre le soufre, le carbone, leurs oxydes et leurs sels, **2**, 362 à 367; rech. sur les chromates; **2**, 405; chal. de format. de l'acide chromique, **2**, 410; hyposulfites alcalins, **2**, 413; sulfites alcalins, **2**, 415; décomposit. pyrogénée du sulfite de potasse, **2**, 414; méta-sulfites, **2**, 416.
- BERTHELOT et ILLOVAY. Sels doubles préparés par fusion, **1**, 52.
- BERTHELOT et OGIER. Recherches sur les hyposazotites, **2**, 401-405.
- BERTHELOT et VIEILLE. Onde explosive, **2**, 353-362. — Sélénure d'azote, **2**, 420.
- BERTONI (G.). Nitro- et nitrosométacrésylol, **1**, 92.
- BERTONI (G.) et RAIMONDI (C.). Toxicité de l'hydroxylamine, **1**, 323.
- BESTHORN (E) et FISCHER (Em.). Sulfurées de la phénylhydrazine, **1**, 78. — Nouv. classe de matières colorantes, **2**, 238.
- BIDET (A.). Voy. NAUDIN.
- BIEDERMANN (H.). Caféine et ses sels, **2**, 245.
- BILLITZ (G.) et HEUMANN. Nouv. modes de format. du chlorure de pyrosulfuryle et de la chlorhydrine sulfurique, **2**, 294.
- BINDSCHEDLER (R.). Sur les safranines, **2**, 332.
- BLAKE (J.). Pouvoir relatif des sels métalliques, **2**, 300.
- BLOEM (F.). Voy. BAETER.
- BEHMER (C.). Absorption de l'oxyde azot. par MnO^2K et CrO^2H^2 , **2**, 352.
- BOERNSTEIN (E.). Méthylantraquinone et dériv., **1**, 244.
- ROESLER (Magnus). Orthocrésylhydrazine, **1**, 81.
- BOESSNECK (P.). Dériv. du cyanure d' α -naphtoylo, **1**, 491. — Dériv. de l'acide α -naphtoiique, **2**, 317; sur la méthylanaphtaline, **2**, 573.

- BIETTCHER (W.). Transposition moléc. détermin. par un anhydride, **2**, 391.
- BOGDANOFF. Analyse des argiles de Kieff, **2**, 72.
- BOHMER (C.). Nouv. méth. de dos. de l'oxyde azotique, **2**, 346.
- BOHN (R.) et HEUMANN (K.). Parazophépol, **2**, 222.
- BORDET. Voy. CAILLETET.
- BORGSMANN (E.). Voy. FRESSENIUS (R.).
- BOSETTI (E.). Véralrine officinale, **2**, 246.
- BOSSHARD. Voy. SCHULZE.
- BOURGEOIS (Léon). Reproduction par voie ignée de silicates, titanates et carbonates, **2**, 291.
- BOUSSINGAULT. Composit. des subst. minérales combustibles, **2**, 350.
- BOUTLEROW (A.). Poids atomiques, **1**, 263.
- BRAUNS (F.) et ZINCKE (Th.). β -naphthoquinotoluide, **1**, 484.
- BREDT (J.). Action de AzO^3H sur les ac. gras contenant le groupe isopropyle, **1**, 679.
- BROCK. Emploi des boues calcaires du procédé *Schaffner* et *Helbig* pour la fabric. de la soude brute, **2**, 81-83.
- BRUNCK (H.) et GRAEBE (C.). Bleu d'alizarine soluble, **1**, 141.
- BRUNEAU et MIRON. Reproduction de la calcite et de la withérite, **1**, 518.
- BURI (E.). Acides hydropipérique et piperhydronique, **2**, 136.
- BURTON B.-S.). Oxydure de phosphore, **1**, 212.
- CHANCE (A.-M.). Régénérat. du soufre des marcs de soude, **2**, 75-81.
- CHANCEL. — Acides alkylnitroxy, **2**, 2; préparat. de l'iodure de propyle, **2**, 2 et **1**, 648.
- CHANLAROFF (M.). Act. de l'ac. thio-acétique sur le sulfocyan. d'éthyle, **1**, 124.
- CHAPERON (G.). Voy. DE LALANDE (F.).
- CHAPOTEAUT (P.). Suc gastrique, **1**, 554.
- CHASE PALMER. Oxydation de la *m*-toluène sulfamide, **2**, 311. — Acides sulfocinnamiques, **2**, 312-314.
- CHÉCHOUKOFF. Act. de Cl sur un excès d'isobutylène, **2**, 185-186.
- CHICANDARD (G.). Fermentat. panaire, **2**, 309.
- CIAMICIAN (G.-L.) et DENNSTEDT (M.). Action de H naissant sur le pyrrol, **1**, 454 et **2**, 568. Dériv. de l'ac. citraconique, **1**, 454. — Série du pyrrol, **1**, 457. Act. de CyCl sur le pyrrol-potassium, **1**, 459.
- CIAMICIAN (G.-L.) et SILBER (P.). Dé-
rivat. du carbazol, **1**, 89.
- CLAESSENS (P.). Nouv. méthode de dos. du soufre dans les matières organ., **2**, 348.
- CLAISEN (L.) et CRISMER (L.). Act. de l'aldéh. benzoïque sur l'ac. et l'éth. maloniques, **2**, 483.
- CLAISEN (L.) et MATTHEWS (F.). Combin. de HCy avec HCl et HBr , **2**, 199. — Condensat. de l'acéto-acétate d'éthyle avec les aldéh., **2**, 473.
- CLAUS (Ad.). Ac. dibromosuccinique proven. de l'ac. diamidosuccinique, **1**, 122. — Sur l'amarine, **1**, 108.
- CLAUS (Ad.) et ENGELSING (H.). Act. de SO^4H^2 sur l'ac. α -nitranthraquinone-sulfonique, **2**, 492.
- CLAUS (Ad.) et HEMMANN (G.). Acide azophtalique, **2**, 575.
- CLAUS (Ad.) et SCHNEIDER (E.). Dér. de l'ac. anthraquinone- α -disulfoné, **2**, 491.
- CLAUSNITZER (F.) et MAYER (Ad.). — Emploi d'une chaux ayant servi à l'épuration du gaz, **1**, 427.
- CLERMONT (A.). Prépar. des éthers de l'ac. trichloracétique, **2**, 302.
- CLERMONT. Voy. JANNETAZ.
- CLÈVE (P.-T.). Correspond. suédoise, **1**, 62, 63, 316. — Poids atom. de l'yttrium, **1**, 120; — du lanthane, **1**, 151; — du didyme, **1**, 289.
- CLOEZ (Ch.). Acétone pentachlorée, **1**, 636.
- CODENZL (A.) et SKRAUP (Zd.-H.). α et β -naphthoquinolécines, **2**, 550-558.
- COLLAN (Uno) et HJELT (E.). Camphre de lédon, **1**, 490.
- COCHETEUX (A.). Voy. KRUTWIG (J.).

C

CAILLETET (L.) et BORDET. Hydrates qui se forment par la pression et la détente, **1**, 512.

CALM (A.). Acide paradichlorazobenzolmonosulfoné, **1**, 235.

CANZONERI (F.). Dibromonaphtaline, proven. du β -naphthol, **1**, 181.

CANZONERI (F.) et SPICA (G.). Dériv. bromés de la toluquinone, **1**, 465.

CARNOT (Ad.). Présentation d'un rapport sur l'assainissement des cimetières, **1**, 563. — Nouvelle réaction des sels d'or, **2**, 90 et 162.

CAZENEUVE (P.). Camphre monochloré, **1**, 116 et 501. — Camphre chloronitré, **1**, 503.

CERESOLE (M.) et MEYER (V.). Constit. des corps nitrosés, **1**, 449.

CERESOLE (M.). Ac. acétyl-acétiques, **1**, 35.

- JOLSON (A.). Voy. ROBINET. Tribromhydrique aromatique, **2**, 316.
- JOMBES. Action d' AZH^3 sur aldéhyde croton., **2**, 97.
- JOMSTOCK (W.). Voy. BAEYER (Ad.).
- CONRAD (M.) et GUTHZEIT. Action de CHCl^3 sur éther sodomalonique, **2**, 121. — Dérivés de l'ac. barbiturique, **2**, 150-152. — Ethers acétylacétiques substitués par les halogènes, **2**, 537.
- COMSTAM (E.). et MEYER (V.). Ac. azaroliques, **1**, 451.
- COPPOLA (F.). Genèse des ptomaines, **2**, 338-339.
- COSSA (A.) et ARZRUNI (A.). Tourmaline chrom. et mines de fer chromé de l'Oural, **2**, 293.
- COURTONE (H.). Points de solidif. de div. mél. de naphthaline et d'acide stéarique, **1**, 533.
- CRAFTS (J.-M.). Mesures thermom. et déterm. des points de fus. et d'ébull. **1**, 196 et 277.
- CRAFTS. Voy. FRIEDEL.
- CRAFTS (J.-M.) et FRIEDEL (Ch.). Voy. FRIEDEL.
- CRISMER (L.). Voy. CLAISEN.
- CROSS (C.). Oxydation de la cellulose, **1**, 671.
- CROSS (C.-Z.) et HIGGIN (A.-F.). Décomposition de l'eau par les métalloïdes, **2**, 432.
- CURTIS (T.). Ac. amidés ayant une constit. analog. à celle de l'ac. hippurique, **1**, 169. — Glycocolle, **2**, 213.
- CZIMATIS (L.). Phosphines arom. et leurs combin. avec CS^2 , **1**, 222.
- CZIMATIS (S.) et MICHAELIS (A.). Triméthylphosphobenzobétaine, **1**, 224.
- mination de Cr dans le fer chromé **1**, 249.
- DEBRAY (H.). Osmiures d'iridium, **1**, 520.
- DEHÉRAIN (P.) et MAQUENNE (L.). Ferment butyr. de la terre arable, **1**, 49.
- DELACHANAL. Voy. VINCENT.
- DELACHARLONNY (L.-M.). Hydrate type du sulfate d'alumine neutre, **2**, 267.
- DELAURIER. Nouv. pile régénérable, **1**, 497.
- DEMARÇAY. Vaporisat. des métaux dans le vide, **1**, 512. — Réactions du tellure, **2**, 98 et 99. — Combin. du sulfure d'azote avec les chlor. de Sn, Si, Ti et avec SOCl^2 ; act. des iod. alcooliques sur le tellure; sulfates et hydrates de thorium, **2**, 98. — Rep. à M. Pavloff au sujet de la constit. de l'ac. tétrique, **2**, 192.
- DEMEL (W.). Dopplérite d'Aussée, **1**, 361.
- DENNSTEDT (M.). Voy. CIAMICIAN.
- DIANINE. Oxydation du phénol, **1**, 509.
- DIEFF. Produit accessoire de la prépar. de l'allyldiméthylcarbinol; act. de l'iodure d'isopropyle sur l'allyldiméthylcarbinol en prés. de Zn, **2**, 184.
- DITTE (A.). Cristallisation de l'hydrate de chlore, **1**, 513. — Combin. du bisulfure et biséclénure d'étain, **1**, 517. — Uranates cristallisés, **1**, 520. — Product. par voie sèche de vanadates cristallisés, **2**, 288; product. d'apatites et de wagnérites bromées et iodées, **2**, 288-289; product. de quelques stannates cristallisés, **2**, 289-290.
- DIVERS (Ed.). Réactions dans la pile Leclanche, **1**, 650.
- DIVERS (Edw.) et SHIMOSE. Nouvel oxyde de tellure, oxysulfure de tellure, **2**, 435. — Nouv. réaction des combinaisons du tellure, **2**, 436.
- DIXON (H.-B.). Influence de la vap. d'eau sur l'explosion d'un mélange de CO et d'O, **1**, 209.
- DORBNER (O.) et MILLER (W. von). Quinaldine, **1**, 538.
- DOMAC (J.). Act. de l'ac. hypochlorique sur l'hexylène, **1**, 39.
- DREYFUS (Edmond). Déterm. de l'azote total dans les engrais, **2**, 267.
- DREWSSEN (Viggo). Voy. BAEYER.
- DUISBERG (C.). Transform. de l'acétyl-acétate d'éthyle en succino-succinate d'éthyle et en hydro-quinone, **2**, 45.
- DUMREICHER (O. von.). Act. d' AlCl^3 sur dériv. monohalogénés de la benzine, **1**, 217.
- DUPETIT et GAYON. Fermentation des nitrates, **1**, 555.

D

- DAFERT (F.-W.). Nouv. mode de format. de l'amylobenzine, **2**, 85-86. — Dér. de l'amylobenzine, **2**, 503. — Sur les périodures, **2**, 545.
- DAHM (G.). Tables indiquant la teneur centésimale (en poids) en alcool d'un liquide spiritueux, **2**, 255.
- DALE (E.). Voy. SCHORLEMMER.
- DAMM (G.) et SCHREINER (L.). Matière colorante de la résorcine, **2**, 157.
- DAVIDOFF (Olga). — Corresp. russe, **1**, 507, 595. — Corresp. russe, **2**, 22 à 28; **2**, 71-75; 183-195.
- DAY (W.-C.) et MORSE (H.-N.). Déterm.

DURIN (E.). Hydrocarbures des tourbes, **2**, 304.

DUVILLIER (E.). Créatinines nouvelles, **1**, 539. — Nouv. créatines et créatinines, **2**, 307.

DWORKOWITSCH. Voy. SABANEJEFF.

E

EBERT (G.). Sur la coumarine, **2**, 133. Voy. FITTIG.

EBRLICH (A.). Glycocolles et leurs éthers; urées oxy-éthyléniques de la série crésylique et xylique, **2**, 140. — Métatoluidine et dér., **2**, 154-156.

ELSBACH (Leo.). — Ethylanilide de l' α -naphto-quinone, **1**, 184.

ELKETOFF. Oxydes de la sér. $C^6H^{10}O$, **2**, 22-23.

ELTZBACHER (F.). Voy. ANSCHUTZ.

EMICH (F.). Ac. glycocholique, **1**, 553. — Ethylbiguanide et combin. **2**, 558; sur le biguanide; **2**, 560.

EMMERLING (A.) et LOGES (G.). Form. de l'acétol à l'aide du sucre, **2**, 474.

EMMERT (A.) et FRIEDRICH (R.). γ -diéthylbutyrolactone, **1**, 40.

ENGEL (R.). Action de $MgCO^3 + CO^3$ sur CO^3HK , **2**, 50. — Allotropie de l'arsenic, **2**, 207.

ENGELSING (H.). Voy. CLAUS.

ERDMANN (H.) et FITTIG (R.). Synthèse de l' α -naphtol, **1**, 480.

ERDMANT (E.). Act. de l'ac. sulfurique sur l'ac. cinnamique, **2**, 137-139. Voy. SCHULTZ.

ERLENMEYER (E.). Dériv. de l'ac. cinnamique, **1**, 350. — Synth. de l'acide cinnamique d'après Th. SWARTS, **2**, 47-48.

ETARD (A.). Isomérisie des sulfites cuivreux, **1**, 518. — Benzylène-orthotoluidine et méthylphénanthridine, **1**, 530.

ETTI (C.). Combin. de la vanilline avec le pyrogallol et la phloroglucine, **1**, 75. — Acides tanniques de l'écorce de chêne, **2**, 542.

EVERHART (E.) et LEEDS (A.-R.). Anal. de la moutarde; méthode nouvelle, **2**, 253.

F

FEHRMANN (A.). Prépar. de PbO^2 , **1**, 213.

FÈVRE (A.). Mononitrosorésorcine, **1**, 585.

FILHOL (E.) et SENDERENS. Arséniates neutres au tournesol, **1**, 520.

FISCHER (Em.). Voy. BESTHORN.

FISCHER (E.). Voy. WALLACH.

FISCHER (E.) et KOCH (H.). Ether phthalylacéto-acétique, **2**, 439.

FISCHER (Em.) et KUZEL (H.). *o*-nitro-cinnamyle-acétoacétate d'éthyle, **2**, 230-233. — Combin. quinoxalique, **2**, 393. — Ethylhydrocarbazostyriole, **2**, 494.

FISCHER (Em.). Acide hydrazine-benzoliques, **1**, 81.

FISCHER (Em.). Triacétalcamine, **2**, 392 et 484. Voy. PENZOLDT.

FISCHER (Otto). Oxyquinoléines, **1**, 138. — Dériv. de l'oxyquinoléine, **2**, 455.

FITTIG (R.). Voy. ERDMANN.

FISCHER (O.) et BESTHORN (E.). Voy. BESTHORN.

FISCHER (O.) et GERMAN (L.). Dérivés violets du triphénylméthane, **2**, 387. — Nouveau mode de formation du scatol, **2**, 397.

FISCHER (O.) et RIEMERSCHMIDT (C.). Acide pyridine-monosulfonique, **2**, 498.

FISTCHENKO. Act. des acides haloïdes sur l'oxyméthylène, **2**, 193.

FITTIG (R.). Transformations d'acides non saturés en lactones isomériques, **2**, 44. — Act. de H^2O sur les lactones, **2**, 44-45. — Acides non saturés, **2**, 122-139.

FITTIG (R.) et EBERT (G.). Ac. conmarillique, **2**, 135.

FITTIG (R.) et JAYNE (H.-W.). Acide phényloxyypivalique, **2**, 129.

FITTIG (R.) et P. RÆDER. Nouvel ac. isomérique avec l'acide itaconique, **2**, 44.

FITZ (A.). Fermentations par schizomphytes, **2**, 308.

FLUCKIGER (F.-A.). Carbonate de potassium, **2**, 431.

FORCRAND (De). Sels de l'acide glycolique, **1**, 309, 401. — Chal. de form. des glycolates, **2**, 34; transform. du glycolide en acide glycolique, **2**, 57-60; glycolate de soude bibasique, **2**, 104; chal. de format. des alcoolates, **2**, 177-183.

FOSSEK (W.). Dér. de l'aldéh. isobutylique analogue à l'hydrobenzoïne, **2**, 468.

FRANCHIMONT (A.-P.-N.). Nouvelle classe de corps azotés, **2**, 539. — Act. de l'ac. azotique anhydre sur les corps amidés, **2**, 541.

FREIDL (J.). Distillat. sèche des acides

- tartrique et citrique en prés. d'un excès de chaux, **2**, 43.
- PRENTZEL (J.). Alcool hexylique primaire normal et dérivés, **2**, 205.
- FRESENIUS (R.). Déterm. de K à l'état de chloroplatinate, **2**, 248.
- FRESENIUS (R.) et BORGMANN (E.). Anal. de vins naturels, **2**, 347.
- FRIEDEL. Éthers phtaliques, **1**, 562. — Combustion du diamant, **2**, 514; observat. sur les expér. de W. Spring relatives à la compression des corps solides en poudre; **1**, 626 et **2**, 526-528.
- FRIEDEL et CRAFTS. Act. de la chaleur sur la benzine en vases clos à haute température en prés. d'Al³Cl³, **1**, 306. — Act. d'Al³Cl³ sur naphthaline à div. tempér., **1**, 195.
- FRIEDEL (Ch.) et GRAFTS (J.-M.). Prép. de l'aluminium-phényle, **2**, 162.
- FRIEDEL, CRAFTS, VINCENT. Action de CHCl₃ sur C⁶H⁶ en prés. d'Al³Cl³, **2**, 97.
- FRIEDEL (Ch.) et SARRASIN. Synth. de l'albite et de l'analcime.
- FRIEDLANDER (P.). Aldéh. o-amidobenzoylique, **1**, 237.
- FRIEDLANDER (P.) et HENRIQUES (R.). — Réduc. de l'ald. orthonitrobenzoïque, **1**, 132.
- FRIEDLANDER (P.) et WEINBERG (A.). Constit. du carbostyryle et de l'hydrocarbostyryle, **1**, 343. — Dériv. de la quinoléine, **1**, 344.
- FRIEDRICH (R.). Voy. EMMERT.
- FRUHLING (J.). Ac. γ-oxybutyrique, **1**, 67.
- terre franche du gouvernement de Toul, **2**, 74.
- GERBER (M.) Hypothèse de Proust, **1**, 562.
- GERBER (M.) et ROSENTIEHL (A.). Conditions de format. des rosanilines, **1**, 533. — Revue industrielle; extraction du sucre des mélasses, **2**, 28 à 34 et 112 à 120.
- GERDES (B.) Nouv. bases platiniques, **1**, 34.
- GERICHTEN (E. von) et Hugo SCHROETER. Morphine, **1**, 246.
- GERMAN (L.). Voy. FISCHER (O.).
- GERNEZ (D.). Solidificat. des corps surfondus, **1**, 511.
- GEUTHER. Sur la valeur du carbone, **2**, 374.
- GEVEKORT (H.). Méthylbenzoyles nitrés isomériques, **1**, 331.
- GINTL (W.) et REINITZER (F.). Princip. imméd. des feuilles du fraxinus excelsior, **1**, 544.
- GIOVANNONZI (G.) Diméthyl-naphtaline, **1**, 182.
- GIRARD (Aimé). Dosage des matières astring. des vins, **1**, 550. — Composit. des vins de marc, **1**, 551.
- GIRARD (Ch.) et A. PABST. Dérivés azoïques, **1**, 119.
- GISMANN (Rod.). Oxydation du durol et acide dinitroduryle, **2**, 84.
- GLEICHMANN (L.) et MICHAELIS (A.). Isophosphines aromatiques, **1**, 220.
- GODEFROY. Act. combinée du dichromate de K et des corps halogènes sur les matières organiques, **2**, 167-173.
- GOLDCHMIEDT (H.). Strychnine, **1**, 191.
- GOLDSCHMIDT (H.) et MEYER (V.). Sur le benzile, **2**, 568.
- GOLDSCHMIEDT (G.). Produits de décompos. des anhydrides salicyliques par la distillation, **2**, 91. — Produits de la distillation du paroxybenzoate de Ca, **2**, 95. Voy. WEGSCHEIDER.
- Sur la papavérine, **2**, 501.
- GOODWIN (W.-L.). Nature de la dissolution, **2**, 120.
- GOPPELSRÖDER (F.). Emploi de l'électrolyse dans la teinture et l'impression, **1**, 620.
- GORBOFF et KESSLER. Act. de l'isobutylate de sodium sur l'iodoforme, **2**, 191.
- GORGEU (A.). Sulfite de manganèse, **2**, 298. — Hausmannite artificielle, 298-299.
- GOTTSTEIN (Leo). Deux nouvelles caprolactones, **2**, 123.
- GRAEBE. Voy. BRUNCK.
- GRAEBE (C.). Isomère de l'euxanthone, **2**, 496.

GABRIEL (S.). Aldéh. o-amidobenzoylique, **1**, 332. — Acide hydrocinnamique et cinnamique, **1**, 346. Ac. phényl-acétique, **1**, 352. Combin. nitrosométhylbenzéniques, **1**, 531.

GAL (H.). Passage des liqueurs alcool. à trav. les membranes, **1**, 6 et 393. — Act. du zinc-éthyle sur les amines et phosphines, **1**, 582. — Dériv. métall. des amides, **1**, 617.

GARZAROLLI-THURNLACKH (C.). Action des comp. organo-métall. sur les aldéh. chlorées, **1**, 36.

GASPARIN (P. DE). Dos. de l'ac. phosphorique dans les terres arables, **2**, 398.

GAYON. Voy. DUPETIT.

GAWRILOFF. Anal. de l'humus de la

- GRANDEAU (H.). Decompos. des phosphates par SO_4K^+ , **1**, 519.
- GRANNETTI (C.). Isobutylaniline, **1**, 88.
- GRIESS (P.). Constit. des dériv. azimés, **1**, 167. — Dériv. diazoïques, **1**, 226. — Créatines de la série aromatique, **2**, 148.
- GRIGORIEFF. Anal. des eaux de quelques sources de Moscou, **1**, 509 et 597. — Sur de nouveaux gisements d'un engrais minéral, **1**, 509 et 510.
- GRODZKI (M.). Recherche qualitative de l'acétal, **2**, 397.
- GROLOUS (J.). Formules chimiques moyennes, **1**, 1-2.
- GROSJEAN (B.-J.). Ac. citrique et tartrique, **1**, 671.
- GRUNER (L.). Oxydabilité relative des fontes, des aciers et des fers doux, **2**, 290.
- GRUNING (W.). Chimie des nymphacées, **1**, 543.
- GUARESCHI (T.) et Mosso (A.). Sur les ptomaines, **2**, 334-338.
- GUCKELBERGER (G.). Recherches sur l'outromer, **1**, 33.
- GUNTZ. Etude thermique de la dissol. d'HfI dans H_2O , **2**, 54-57. — Chal. de formation des fluorures de K, **2**, 265.
- GUSTAVSON. Action de petites quant. d' Al^+Cl^- et d' Al^+Br^- ; transform. du radical propyle normal en isopropyle, **2**, 25. — Action d' Al^+Br^- sur les bromures des radicaux alcooliques et sur C^+H^+ en prés. d' HBr , **2**, 73-74. — Mode de combinaison des sels avec l'humus, **2**, 74.
- GUTHZET. Voy. CONRAD.
- GUYARD (Antony). Prés. de Mn dans le zinc du commerce; moyen d'en déceler les traces dans la cendrée de zinc et les calamines; recherche du bismuth dans le plomb, **2**, 420. — Emploi de l'acide borique et de l'hématéine en alcalimétrie, **2**, 422. — Prépar. du réactif nitro-molybdique au maximum de concentrat., **2**, 423.
- tion de SO^+H^+ sur la dinitranthraquinone, **1**, 242.
- HAGEN (D.-V.) et ZINCKE (Th.). Act. des amines sur la toluquinone, **2**, 479.
- HAISS (A.). Acide α -dicétyl-propionique, **1**, 85.
- HAITINGER (L.). Bases organ. dans alcool amylique du commerce, **1**, 142. — Act. de S sur phénate de sodium, **2**, 226.
- HANRIOT (M.). Rech. sur la strychnine. — Diamido-strychnine, **1**, 497. — Dinitrostrychnine. — Insolubilité remarquable de ses sels, **1**, 195, 193. — Transform. de la brucine en strychnine; oxydat. de la strychnine, **2**, 162.
- HAUTEFEUILLE (P.) et MARGOTTET (J.). Combin. d'ac. phosphorique avec SiO_2 ; recherches sur les phosphates, **2**, 286-287.
- HAZURA (K.). Acide nitrorésorcine-sulfonique, **2**, 505.
- HAZURA et WEIDEL. Cinchonine, **1**, 248.
- HEBERBRAND (A.). Combin. des quibohes avec amines et nitriles, **1**, 163.
- HEBERBRAND (A.) et ZINCKE (Th.). Act. des amines sur la quinone, **2**, 478.
- HECHT (O.). Eau de cristall. et courbe de solubilité du butyrate de Ca, **1**, 38.
- HEIM (R.). Transformat. des phénols en nitriles et en acides, **2**, 573. — Ethers phéniques de l'acide phosphorique, **2**, 574.
- HELL (C.) et URECH (F.). Action de la chal. sur le bromosulfure de carbone et format. d'une mat. colorante particulière; nouv. observations sur les bromosulfures de carbone, **2**, 483.
- HELLON (R.). Voy. TCHERNIAC.
- HENMANN (G.). Voy. CLAUSS (Ad.).
- HENNINGER (A.). Action de l'ac. formique sur l'érythrite, **1**, 625. Formines, dihydrofurfurane, furfurane, dériv. par substitution, **1**, 626.
- HENRIQUES (R.). Nouv. dériv. nitrés du phénol, **1**, 660.
- HENRIQUES (R.). Voy. FRIEDLANDER.
- HENRY (L.). Alc. allyl. monochloré, **1**, 526. — Différence d'aptitude réactionnelle des corps halogènes dans les éthers halogènes mixtes; **2**, 280; dérivés phénoliques, **2**, 323.
- HENZOLD (O.). Nouv. mode de form. de l'anthracène, **2**, 314.
- HÉROLD (F.). Dériv. de l'orthoanisidine, **1**, 82.
- HERZIG (J.). Ac. gaiaconique et gaiarétique. Act. de AzO^+H^+ sur le gaiacol, **1**, 462.
- HESSE (O.). Hydrocinchonidine, **1**, 189.

- Conchicine et hydroconchine, **1**, 538.
- HEPP (P.). Dériv. trinitrés de la benzine et du toluène, **1**, 663. — Produits d'addition des dériv. nitrés avec les hydrocarbures, **1**, 666.
- HEUMANN (K.). Combustion de S avec flamme blanche phosphorescente, **2**, 196. Voy. BOHN, PIERSON et BILLITZ.
- HEUMANN et KÖCHLIN (P.). Act. de la chal. sur le chlorure de sulfuryle et sur la chlorhydrine sulfurique, **2**, 294. — Chlorure de pyrosulfuryle, **2**, 295. — Chlorures de thionyle et de pyrosulfuryle, **2**, 535.
- HIGGIN (A.-F.). Voy. CROSS (C.-Z.).
- HILL (H.-B.) et SANGER (C.-R.). Nitrite de K et ac. mucobromique, **1**, 157.
- HINSBERG. Dériv. oxaliques de la méthanitroparatoluidine et du métapara-diamidotoluène, **1**, 461. — Dér. de l'acide anhydramido-oxalyle toluidique; **2**, 482.
- HJELT (E.). Lactone des acides allyl, diallylmaloniques et diallylacétique, **2**, 125. — Acides allyl-succinique et carbocaprolactonique, **2**, 211.
- HJELT (E.). Voy. COLLAN.
- HODGKINSON (W.-R.) et MATTHEWS (A.-E.). Préparation de l'éther acétyl-acétique, **1**, 156.
- HÖLZER (A.). Causes d'erreur dans la détermination des pouvoirs rotatoires, **1**, 208.
- HÖNIG (M.). Voy. BERGER.
- HOFMANN (A.-W.). Conhydrine, **1**, 188. Cumidine cristallisée, **1**, 604. — Act. de Br en solut. alcaline sur les amines; **2**, 396; sur la pipéridine et la pyridine, **2**, 451.
- HOFFMANN (Leo) et KOENIGS (W.). Tétrahydroquinoléine de synthèse, **2**, 457.
- HOLNE (J.). Dérivés du fluorène, **2**, 491.
- HONIG (M.) et ZATZEK (E.). Action de MnO^+K sur quelques composés du soufre, **2**, 466. — Dosage direct de CO^2 en prés. des sulfures, des sulfites et des thiosulfates alcalins, **2**, 512.
- HOPPE-SEYLER (F.). Fermentation de la cellulose, **2**, 308. — Excitation du pouvoir oxydant de O par H naissant, **2**, 437.
- HORBACZEWSKI (J.). Synthèse de l'ac. urique, **1**, 457.
- HOUBEAU (A.). Dos. volum. des carbonates dans les eaux, **1**, 549.
- HUMMEL (J.-J.) et PERKIN (A.-G.). Nouv. deriv. de l'hématéine et de la brésiléine, **1**, 610.
- ILOSWAY. Voy. BERTHELOT.
- ISAMBERT. Bisulphydrate d'ammoniaque **1**, 517. Tensions de vapeur des sulphydrates d'éthylamine et de diéthylamine, **2**, 280; dissociation du bromhydrate d'hydrogène phosphoré, **2**, 281; sesquisulfure de phosphore, **2**, 296; vap. de la carbamide, **2**, 307.
- J.
- JAKSON et LOWERY (W.). Comb. parabromobenzylques, **1**, 236.
- JACOBSEN (O.). Isodurool, ac. isoduryliques, 3^e triméthylbenzine, **1**, 127.
- JACOBSEN (O.) et LEDDERBOGE (H.). Ac. amidométaxylène-sulfoniques, **2**, 139.
- JACOBSEN (O.) et MEYER (H.). Acides-phénols et acides sulfamiques dérivant du pseudo-cumène, **2**, 141.
- JACOBSEN (E.) et REIMER (C.-L.). Act. de l'anhydr. phtalique sur les bases de quinoléine, **2**, 340.
- JAKOWKINE, KONOWALOFF, STAROBOUDSKY. Hydrocarbures du pétrole en $C^{10}H^{16}$, $C^{11}H^{18}$, $C^{12}H^{20}$, **2**, 190.
- JAMES (J.-W.). Chlorobromure d'éthylène et dérivés du chlorosulfocyanure d'éthylène, **1**, 40.
- JANNETTAZ, NEEL et CLERMONT. Cristal. des corps a hautes pressions, **2**, 51-54.
- JANNY (A.). Acétoximes, **1**, 523. **2**, 46-47.
- JAPP (F.-R.). Constit. de la lophine, de l'amarxine, de la glyoraline, **1**, 463. — Addition d'acétone sous l'infl. des bases alcalines, **2**, 145.
- JAPP (F.-R.) et STREATFIELD (F.-W.). Condensation de la phénanthrène-quinone avec l'éther acétylacétique, **2**, 145.
- JAYNE (H.-W.). Phénylbutyrolactone et acide phénylparaconique, **2**, 127-129. Voy. FITTIG.
- JORISSEN (A.). Séparat. de petites quantités de Ni d'avec Co, **2**, 248. — Nouv. réactif de l'ac. azoteux, **2**, 250.
- JUNGFLEISCH. Constitut. des émétiques, **2**, 98. — Act. des phénols solubles dans l'eau sur les oxydes en solut., **2**, 465.

K

- KACHLER (J.) et SPITZER (F. V.). Act. d' AzO^{H} sur l'oxycamphre dériv. du β -dibromocamphre, **1**, 496. — Oxycamphre dérivé du β -dibromocamphre, **2**, 502; act. de Na sur le camphre, **2**, 547; prépar. des camphres bibromés isomères, **2**, 548; act. d' AzO^{H} sur les dibromocamphres isomères, **2**, 549.
- KALCKHOFF (F.). Amido-phénols, **2**, 91.
- KANONNIKOFF. Energie réfractive spécifique des subst. organiques dans les solutions, **2**, 184.
- KELBE (Werner). Act. d' AzO^{H} étendu sur le *m*-isobutyl-toluène; forme cristall. et composit. du *p*-toluène-sulfonate de Ba, **2**, 311.
- KELBE (W.) et LWOFF (J.). Présence de l'ac. méthylrique dans les produits de la distillation sèche de la colophane, **2**, 149.
- KESLER (L.). Procédé de durcissement des pierres calcaires, **2**, 290.
- KESSLER. Voy. GORBOFF.
- KILIANI (H.). Saccharine et acide saccharique, **2**, 152-154.
- KISSEL. Voy. ALEXEEFF. Act. des alcal. en prés. d'H naissant sur le nitréthane et le nitropropane secondaire, **2**, 72.
- KLEIN (Dan.). Isomorphisme de masse, **1**, 10. — Nouv. genre de borotungstates, **1**, 581. — Emétiques de l'acmucique, **2**, 50.
- KLEPL (A.). Prép. du chlorocarbonate de méthyle, **1**, 447.
- KLINGER (H.). Sels doubles basiques, **2**, 434. — Sur l'isobenzile, **2**, 488.
- KNUBLAUCH (O.). Dosage de S dans le gaz d'éclairage, **2**, 247. — Prépar. de l'acide normal, **2**, 249.
- KOCH (H.). Voy. FISCHER (E.).
- KÖCHLIN (P.). Voy. HEUMANN.
- KÖNIGS (W.). Voy. HOFFMANN (Léo).
- KÖRNER (Heron). Paradipropylbenzine normale, **2**, 223.
- KOMNENOS (J.). Action des aldéhydes grasses sur l'ac. malonique et le malonate d'éthyle, **2**, 470.
- KONDAKOFF. Anal. des argiles sulfur. réfractaires de Bachinot, **2**, 72.
- KONOVALOFF (D.). Chlorure de pyrosulfuryle, **1**, 518.
- KONOWALOFF. Voy. JAKOWKINE. Form. du chlorure de pyrosulfuryle; solubilité de l'alcool butylique secon-

- daire dans l'eau, **2**, 192. — Chlorure de pyrosulfuryle, **2**, 282.
- KOUKLINÉ. Chal. spécif. et chal. de vaporis. de produits contenus dans le pétrole, **2**, 73.
- KHAAZ (R.) et TIEMAN (F.). Constitution de l'eugénol, 298. — Dériv. de l'ac. homoféruleique, **1**, 300.
- KRAUT (C.). Chlorures de chaux et de lithine, **1**, 291.
- KRETSCHY (M.). Oxydation de la cynurine et de l'acide cynurénique, **2**, 149.
- KROUSTCHOFF. Chal. de dissolut. des mélanges salins, **2**, 74-75.
- KRUTWIG. Plombite d'argent, **32**. Dosage d'Ag dans les minerais de plomb, **1**, 94.
- KRUTWIG (J.) et COCHETEUX (A.). Dos. du fer par MnO^{K} , **2**, 464.
- KULZ (R.). Laserpitine, **2**, 244.
- KURBATOFF. Voy. BEILSTEIN. Action de Cl sur les hydrocarb. du pétrole caucasien, **2**, 186.
- KUTCHEROFF. Act. de l'allylène sur les sels mercuriques, **1**, 595.
- KUZEL (H.). Voy. FISCHER (Em.).

L

- LAAR (C.). Emploi de la diphenylamine et de l'aniline dans l'anal. qualit., **1**, 95.
- LACH (B.). Sur les aldoximes, **2**, 563.
- LACHOWICZ (B.). Action des chlorures de phosphore sur la phénantrène-quinone, **2**, 147.
- LA COSTE (W.). Acides bromoquinoléine-sulfonés, **1**, 193. — Nitrobromo et amidobromoquinoléine, **1**, 136. — Nitroquinoléines de synthèse, **2**, 340.
- LADENBURG (A.). Synth. dans la série pyridique; hydrotropidine, **2**, 342-343. — Constit. de l'atropine, **2**, 391.
- LALANDE (P. DE) et CHAPERON (G.). Nouvelle pile à oxyde de cuivre, **2**, 173-177.
- LANDOLF (F.). Prod. de décomp. de l'acétone fluoborée par l'eau, **2**, 302.
- LANDRIN. Réclam. de priorité au sujet des rech. de Le Châtelier sur le ciment de Portland, **1**, 97.
- LANDSBERG (M.). Imides des ac. bibasiques, **1**, 651.
- LANGER (C.) et V. MEYER. Nouvelles rech. sur Br et Cl, **1**, 445.
- LAUR. Réduct. de certains minerais

- d'argent par H et par la voie humide, **1**, 519.
- LAUTH (C.). Fabrication sur porcelaine du bleu de Sèvres, **1**, 435. — Pyromètre de MM. Boulier frères, **2**, 108.
- LEBEL (J.). Recherches sur les plantes parasitaires, **2**, 50.
- LE CHATELIER. Prise du plâtre, **1**, 561. — Ciment de Portland, **1**, 97. — Composit. du plâtre cuit; déshydrat. du gypse, **2**, 49; dissociat. des hydrates salins, **2**, 99; fusion de $PbO + 2 Cu O$; **2**, 514.
- LE CHATELIER et MALLARD. Enregistrement photographique des flammes, **1**, **2**. — Combustion des mélanges gazeux explosifs, **1**, 268, 298, 369, 572.
- LECOQ DE BOISBAUDRAN. Séparation du gallium, **1**, 547. — Sels d'iridium, **2**, 299; sépar. du gallium d'av. le rhodium; **2**, 350.
- LEDDERBOGE (H.). Voy. O. JACOBSEN.
- LEEDS (A.). Cryptidine, **1**, 609. — Oenantholainline, oenanthoxyldine oenantholnaphtylamine, **2**, 225. Voy. EVERHART.
- LEGLER (L.). Prod. formé par la combustion lente de l'éther, **2**, 380.
- LEGROS et W. SPRING. Hyposulfites alcooliques et bisulfures organiques, **1**, 155.
- LEIDIE (E.). Solubil. dans l'eau des différ. ac. tartriques, **1**, 526.
- LELLMANN (E.). Dériv. du diphenyle, **1**, 477. — Sur un cas d'isomérisie physique, **1**, 479. — Sur une différ. dans les réactions des trois phénylène-diamines, **2**, 156; dér. nitrés et amidés de la benzine-sulfanilide et la benzine-sulfaparatoluide, **2**, 327; propr. des cyanates des trois phénylène diamines; **2**, 326.
- LEONE (T.). Amylnaphtaline synthétique, **1**, 183.
- LERMONTOFF. Sur les carbures du pétrole, **2**, 190.
- LESCŒUR (H.). Tension de dissociation des hydrates de baryum, **2**, 291.
- LEVY (S.). Dér. chlorés et bromés de la quinone, **2**, 475.
- LEWINSTEIN (J.). Dérivé trisulfoné du β -naphtol, **2**, 316.
- LIDOFF. Anal. du coke du pétrole, **1**, 508.
- LIDOFF et TICHOMIROFF. Act. du cour. élect. sur les chlorates, **1**, 508. — Act. réductr. de l'arc voltaïque; transform. du borate de fer ou bore, **2**, 191.
- LIEBEN (A.) et ZEISEL (S.). Produits de condensation des aldéhydes et dérivés, **2**, 39 à 42 et 536.
- LIEBERMANN (C.). Voy. HAGEN.)
- LIEBERMANN (C.) et PAAL (C.). Dér. de l'allylamine, **2**, 305.
- LIEBERMANN (O.). Appareil pour déterminer le point d'inflammation du pétrole, **2**, 251.
- LIEBMANN (A.). Isobutyl- et isoamyl-phénol, **1**, 235.
- LINET (L.). Prés. de la mannite dans l'ananas, **2**, 65-67.
- LINK (W.). Voy. RÆMER.
- LIPPMANN (E.). Ac. diamidocuminique, **1**, 349.
- LIPPMANN (E.) et TLEISNER (F.). Azelines, **1**, 459.
- LIPPMANN (O. von). Prés. de la comiférine dans les tissus lignifiés de la betterave, **2**, 96.
- LIVACHE (Ach.). Act. de certains métaux sur l'huile, **2**, 352.
- LLOYD. Voy. MABERY.
- LÆW (O.). Altérat. du lait conservé, **1**, 557.
- LOGES (G.). Voy. EMMERLING.
- LOSANITH (S.-M.). Action de I sur la diphenyl- sulfo- urée mono- et dinitrée, **1**, 668.
- LOUIS (Ernest). Amines aromatiques, **2**, 86-88.
- LOUISE (E.). Act. d' $Al^{+}Cl^{-}$ sur l'acétone, **1**, 522; nouv. hydrocarbure, **1**, 529. — Benzoylemésitylène, **2**, 314.
- LOVERY (W.). Voy. JACKSON.
- LUBAVINE. Act. du cyanure d'ammonium sur le glyoxal, **1**, 510. — Anal. des phosphorites du district d'Ardatoff, **1**, 595.
- LUDWIG (R.) et TIEMANN (F.). Aldéhyde méthoxybenzoïque et dériv., **1**, 333. — Ald. nitrométhoxybenzoïques isomériques, **1**, 532.
- LUNGE (G.) et SCHOCH (R.). Hypo-iodite de calcium, **1**, 66.
- LUNGE (G.) et NAEF (P.). Chlorure de chaux et composés analogues, **2**, 428.
- LUSTGARTEN (S.). Rech. de l'iodoforme, du naphthol et du chloroforme dans les liq. de l'organisme, **1**, 253.
- LWOFF (J.). Voy. W. KELLE. Schéma exprimant la formation des hydrocarbures C^mH^n , **2**, 190.

MABERY (C.-F.) et LLOYD (R.). Acides dibromo-iodacrylique et chlorobromiodacrylique, **2**, 300.

- MABERY (C.-F.) et ROBINSON (V.-C.). Bromure d'ortho-iodobenzyle et dérivés, **2**, 310.
- MABERY (C.-F.) et WEBER (H.-C.). Acide chlorotribromopropionique, **2**, 301.
- MAINZER (C.). Décomposit. par les acides des sulfo-urées aromatiques mixtes, **2**, 158.
- MALLARD. Voy. LE CHATELIER.
- MALLET (J.-W.). Aluminium métall. pur, **1**, 210.
- MALY (R.). Sérum sanguin, **1**, 552.
- MALY (R.) et ANDREASCH (R.). Sur la caféine et la théobromine, **2**, 561.
- MAQUENNE (L.). Voy. DEHÉRAIN.
- MAQUENNE (L.). Nouv. combin. ammoniac-cobaltique, **1**, 206. — Décompos. de l'ac. formique par l'effluve, **1**, 306. — Act. de CO sur la vap. d'eau, **1**, 308.
- MAQUENNE. Décomposit. par l'effluve d'un certain nombre d'alcools, d'éthers, de l'acétone, **2**, 49-50, et 60-65.
- MARCHETTI (C.). Picrates de naphthols, **1**, 491.
- MARGOTTET (J.). Voy. HAUTEFEUILLE.
- MARKOWNIKOFF. Format. des alcools tertiaires, **2**, 191.
- MARKOWNIKOFF et OGLOMINE. Action de Cl sur les hydrocarbures du pétrole du Caucase, **2**, 24-25.
- MATER (J.-A. VAN) et SCHOONMAKER (W.-D.). Dinitroparadibromobenzène et dériv., **1**, 217.
- MATTHEWS (A.-E.). Voy. HODGKINSON.
- MATTHEWS. Voy. CLAISEN.
- MAUMENÉ (E.). Hydrates de chlore, **1**, 397. — Sur le prétendu composé Az^2O^2 et son identité avec $AzO(OH)^2$, **1**, 434.
- MAURO (F.) et PANEBIANCO (R.). Fluorures et oxyfluorures de molybdène, **1**, 295.
- MAYER (Ad.). Voy. CLAUSNITZER.
- MAZZARA (G.). Ac. benzyl et benzylparaméthoxyphényl- α -propioniques, **1**, 87. — Synthèses opérées avec $MgCl^2$ anhydre, **1**, 93. — Nouv. crésylois, **1**, 467. — Propylméta-crésol et dériv., **1**, 93.
- MEISSL (E.). Altér. de la caséine du lait, **1**, 556.
- MELDOLA (R.). Act. du dibromonaphthol sur les amines, **2**, 245.
- MELIKOFF (P.). Act. de ClOH sur ac. isocrotonique, **1**, 448.
- MENCHOUTKINE (N.). Décompos. de l'acét. d'amyle tertiaire par la chaleur, **1**, 328 et 510. — Décompos. de l'acétanilide par l'eau, **1**, 330.
- MENCHOUTKINE. — Déplacements reciproques des bases dans les solut. de leurs sels neutres; **2**, 183-184.
- MENDELÉEFF. Hydrocarbures du pétrole bouill. entre 30 et 40°. Préparation d'une huile d'éclairage ne présentant pas de danger, **2**, 27. Appareil à dens. de vap., **2**, 75. — Rech. sur le pétrole de Bakou, **2**, 189. — Combust. du pétrole, **2**, 190.
- MENNEL (E.). Ac. méconique et dériv., **1**, 541.
- MERLING (G.). Atropine, **2**, 891.
- MERZ (V.). Transform. des phénols en nitriles et en acides carbonés, **2**, 327.
- MERZ (V.) et WEITH (W.). Dériv. nitrés de la naphthaline, **1**, 486.
- MESTCHERSKY. Sels de l'ac. bismuthique, **1**, 507. — Décompos. de l'orthose par l'humus, **2**, 191.
- MEYER (G.). Aldéhydammoniums, **2**, 41 à 42. — Réactions anormales, **2**, 570.
- MEYER (H.). Voy. O. JACOBSEN.
- MEYER. (Lothar). Bains d'air, **2**, 282.
- MEYER (V.). Chlorhydrate d'hydroxylamine, **1**, 322. — Détermin. des densités de vap., **1**, 443. — Benzines de différ. provenances, **1**, 603.
- MEYER (V.). Composés isonitrosés, **2**, 84. Voy. GOLDSCHMIDT (H.).
- MEYER (V.). Voy. CERESOLE, CONSTANT, et LANGER.
- MEYER (V.) et WITTENBERG (M.). Sur le benzile, **2**, 233.
- MEYER (V.) et MULLER (Ad.). Constitution de l'ac. nitrosomalonique, **2**, 214.
- MEYER (V.) et NAGELI (E.). Sur l'oxocétol, **2**, 448.
- MEYER (V.) et TREADWELL (F.-P.). Poids molécul. de l'iso-indol., **2**, 160.
- MEYER (E. von). Cyanéthine et bases qui en dérivent, **1**, 124. — Cyanométhine, **1**, 675.
- MEYER (R.) et MULLER (Fr.). Synthèse de l'ac. cuminique, **1**, 348.
- MICHAEL (A.). Synthèse de la salicine et de l'anhydro-salicylglucoside, **1**, 185.
- MICHAELIS (A.) et SCHULTE (C.). Arséno-benzol, arséno-naphthaline et cacodyle phénylique, **1**, 218.
- MICRAELIS (A.). Voy. CZIMATIS et GLEICHMANN.
- MICHAELIS (A.) et REESE (A.). Arsines aromat., **1**, 605.
- MICHELSON (A.). Nouv. thermom. à air, **1**, 208.
- MILLER (W. von). Voy. O. DÄBNER.
- MILLOT. Dos. des phosphates rétro-

- gradés par la méthode de GLADDING, **2**, 101.
- MIRON. *Voy.* BRUNEAU.
- MOHLAU (R.). Méthylbenzoyl bromé, **1**, 671. — Son act. sur les phénols, **1**, 672. — Méthylbenzoyl-anilide, **1**, 676. — Diphényldiiso-indol; **2**, 34-37. Matières colorantes azoïques dérivées du diphenyl-diiso-indol, **2**, 37 à 39.
- MOISSAN. Acide perchromique, **2**, 299.
- MOLTCHANOWSKY. Prépar. de l'azoxybenzide par un nouv. procédé, **1**, 597.
- MORSE (H.-N.). *Voy.* DAY (W.-C.).
- MOSSO (A.). *Voy.* GUARESCHI.
- MULLER (Fr.). *Voy.* MEYER (R.).
- MÜLLER (Ad.). *Voy.* MEYER (V.). Acides isonitrosés, **2**, 447.
- MULLER-ERZBACH. Relat. entre les chal. de combust. des composés organ. et leurs densités, **2**, 195.
- MUNIER (J.). Anal. du beurre, **2**, 254.
- MÜNTZ (Ach.). Dos. de CS^2 dans sulfocarbonates, **2**, 349.
- Orcine et autres dioxytoluènes, **1**, 468.
- NIEDERIST (G.). Glycol et bases triméthyléniques, **1**, 448. — Picamare de Reichenbach; **2**, 547.
- NIETZKI (R.). Mat. color. de la série de la safranine, **2**, 329.
- NIKOLSKY et SATTZEFF. Hydrocarb. dér. de l'allyldiméthylcarbinol, **2**, 485.
- NILSON (F.-L.). Thorium métallique, **1**, 515. — Equival. du thorium. — Forme cristall., chal. spécif. et atomicité du thorium, 516.
- NOACK (E.). Prépar. de CO , **1**, 598. — Ethers phényles de l'ac. phosphoreux; **2**, 440.
- NOELTING (E.) et DE SALIS (E.). Dériv. nitrés des crésylols, **1**, 91.
- NORTON (T.-H.). *Voy.* TCHERNIAC.
- NOYES (Z.-A.). Oxydat. des nitrolo-luènes par le ferrocyanure de potassium, **2**, 90-91.
- N**
- NAEF (P.). *Voy.* C. LUNGE.
- NAEGELI (E.). *Voy.* V. MEYER.
- NAGEL (A.). Disulfocyanate de styrolène, **2**, 390.
- NAEGELI (E.). Réactions de l'hydroxylamine, **2**, 204.
- NAPOLITANO (M.). Dérivés de l'acide paracrésyloxyglycolique, **2**, 576.
- NATTERER (K.). Aldéh. α - γ dichlorotonique, **2**, 467.
- NAUDIN (Laurent). Ess. d'angélique, **1**, 114. — Ess. d'angél. de racines, **1**, 406. — Electrolyse des flegmes, **1**, 626. — Recherches sur la camomille romaine, **2**, 161; réclamation au sujet d'une critique adressée à son procédé d'électrolyse des flegmes, **2**, 166.
- NAUDIN (L.) et BIDET (A.). Electrolyse de $NaCl$ **2**, 2 à 14.
- NEEL. *Voy.* JANNETAZ.
- NENCKI (M.) et SIEBER (N.). Oxydat. physiolog., **1**, 615. — Ac. lactique dans urines pathologiques; oxydat. dans leucocytémie, **1**, 617. — Uroscène, nouv. mat. color. de la bile, **1**, 618.
- NENCKI (M.). Produits basiques de la putréfaction, **1**, 619.
- NEVILLE (R.-H.-C.) et WINTHER (A.).
- O**
- OBACH (E.). Act. de MnO^4K sur CS^2 , **1**, 30.
- OECONOMIDES (Spir.). *Voy.* BÆYER (Ad.), **1**, 7.
- OECHSNER DE CONINCK et PINET. Act. physiolog. de la picoline, **1**, 113.
- OECHSNER DE CONINCK. Act. de H^2O bouill. sur les chloroplatinates pyridiques et quinoléiques. Modifications de ces derniers sels. Act. des iodures alcool. sur bases pyrid. de différ. provenances, **1**, 263 et 498. — Sels doubles pyridiques, **1**, 562. — Réaction d'Anderson, **2**, 271-276; réaction des bases pyridiques sur les iodures alcooliques, **2**, 276-279; form. du sel double dans la réaction d'Anderson; **2**, 465.
- OGIER (J.). Sur le chlorhydrate sulfurique, **2**, 281.
- OGLOBINE. *Voy.* MARKOWNIKOFF.
- OLIVERI (V.). Dioxylène et prod. d'oxyd., **1**, 160. — Dériv. du paraxylénol, **1**, 161.
- OLIVERI. *Voy.* PATERNO.
- OLSZEWSKI (K.). *Voy.* WROBLEWSKI.
- OPL (C.). Régénér. de S et de CO^2Ca des résidus de la fabric. de la soude, **1**, 423.
- ORLOFF. Hydrogénat. de l'ess. de té-rébenth. et du cymène, **2**, 24.
- ORLOWSKI (A.). Rech. de Cd en prés. de Cu , **2**, 248. — Rech. de Cu^{+}

- en prés. de CuO ou d'autres oxydes métall., **2**, 249. *Anal. des eaux minérales de Slawinsk*; emploi de l'hyposulfite de Na dans l'analy. qualit., **2**, 24.
- ORTH (II). Alcool dinitrobenzylique, **1**, 46.
- P**
- PAAL (C.). Act. du chlor. d'acétyle sur l'aldéhyde benzoïque en présence du zinc, **1**, 237. — Act. du chlor. d'acétyle sur l'aldéhyde benzoïque en prés. de Zn en poudre, **2**, 230. *Voy. LIEBERMANN.*
- PABST (A.). *Voy. GIRARD.*
- PANEBIANCO (R.). *Voy. F. MAURO.*
- PAPASOGLI (G.). *Voy. BARTOLI.*
- PARMENTIER (T.). Hydrate d'ac. molybdique, **1**, 520.
- PASTROVICH (P.). Picamare de Reichenbach; cérulignol, principe oxydant de Reichenbach, **2**, 234-236.
- PATERNO (E.). Ac. usnique, **1**, 186.
- PATERNO. Acide lapachique (ou lapacique); **2**, 320.
- PATERNO (E.) et OLIVERI (V.). Ac. fluobenzoïque, fluotoluïque, fluo-anisique, **1**, 83.
- PATERNO et SPICA (P.). Genèse des ptomaines, **1**, 619.
- PAVEL (O). Nitrosulfures et nitrocyanures, **1**, 324.
- PAWLEWSKI. Tempér. critiques des éthers composés, **1**, 209. — Stabilité du triméthylcarbinol, **1**, 457.
- PAWLOFF. *Anal. des eaux minér. de Druskéniki*, **1**, 597. — Prépar. de l'acide tétrique, **2**, 187 et 191.
- PEBAL (L.) et SCHACHERL (G.). Densité de vap. de l'ac. hypochlorique, **1**, 32.
- PECHMANN (H. von). Synth. de l'ac. dihydronaphtoiq., **2**, 316.
- PENFIELD (L.). Acide phénylhomoparacéonique, **2**, 130.
- PENZOLDT (F.) et FISCHER (Em.). Nouvelle réaction des aldéhydes, **2**, 512.
- PERKIN (A.-G.). *Voy. HUMMEL.*
- PERKIN (W.). Condensation de l'œnanthol, **1**, 669. — Action du bromure de triméthylène sur le sodium-acétylacétate d'éthyle, **2**, 46. — Dér. diazoïque du cyanure de nitrobenzyle, **2**, 95-96. — Préparation de l'oxyde de diphenylène-acétone, **2**, 142. — Prod. de condensation de l'œnanthol, **2**, 200-202.
- PERSOZ (J.). Effet des hypochlorites et des chlorates en teinture, **1**, 620.
- PETRACZECK (J.). Aldoximes, **1**, 524.
- PHORDTEN (DE). Réduct. des combin. molybdiques, **1**, 250. — Méthode de dosage de l'ac. phosphorique, **1**, 251. — Réduction des combinaisons tungstiques; **2**, 368.
- PHILIPP (J.). Hypophosphate d'Ag, **2**, 372. — Oxalate basique de glucinium et de potassium, **2**, 373.
- PICETET (Almé). Rech. sur la quino- lène et la lutidine, **1**, 537.
- PIEPER (R.). Sur quatre éthers métamériques éthylbenzanishydroxamiques, **2**, 394.
- PIERSON (A.) et HEUMANN (C.). Action de l'éthylidichloramine sur les amines aromatiques et sur l'hydrazobenzol, **2**, 485.
- PIEST (C.) et TIEMANN (F.). Acide, amide et nitrile phénylanilidacétique, **1**, 354.
- PILLITZ (W.). Rech. sur l'oxyde argenteux, **2**, 197.
- PINET (C.). *Voy. ECHSNER DE CONINCK.*
- PINNER (A.). Transform. des nitriles en imides. Act. d' HCl et de l'alcool sur HCy et $\text{C}^{\text{H}}(\text{CAz})^2$, **2**, 208.
- PIULTI (A.). Dériv. uréiques et sulfouréiques de l'ac. phthalique, **1**, 172.
- PLAGEMANN (A.). Chloronaphtoquinone-nitrosanilide et oxynapthoquinonanilide, **2**, 489.
- POCHL (J.). Constit. des ac. cinnamiques halogénés, **1**, 175.
- POEHL. Putréfact. de la farine et act. de l'ergot sur cette substance, **2**, 26; sur la peptone, **2**, 462.
- PÖETSCH (W.). Act. de CO sur un mél. d'acétate et d'isoamylate de Na, **2**, 377.
- POLEK (Th.). Détermin. du sulfure total dans le gaz d'éclairage, **2**, 347.
- POTILITZINE. Composit. des eaux provenant des puits à pétrole et des volcans de boue du Caucase, **1**, 508. 509. — *Anal. de l'eau d'un volcan de boue et de l'eau de certains puits*, **2**, 186.
- POUTOKINE. — Sur l'allyldiméthylcarbinol, **2**, 190.
- PRECHT (H.). *Voy. WITTJEN.*
- PRESSLER (H.). *Voy. ERN. SCHMIDT.*
- PROHOROFF. Nouvel appareil endiométrique, **2**, 188.
- PRZYBYTEK. Glycolate de potassium nouveau; réduction de l'ac. glycolique, **2**, 188.
- PULITI (J.). *Voy. SCHIFF (R.).*

R

- RADOULOWITICH. Appareil pour préparation AzH^4HS et eau de chlore en petites quantités, **2**, 191.
- RADZIZEWSKI (B.). Glyoxaline et homologues, **1**, 463. — Synthèse des oxalines; **2**, 442, nouv. glyoxalines; **1**, 444.
- RADZIZEWSKI (B.) et WISPEK (P.). Dér. des trois xyènes isomér., **1**, 130.
- RAIMONDI (C.). Voy. BERTONI.
- RAMMELSBURG (C.). Phosphates de Ti et Li, 64. — Chlorure thallio-potassique, **1**, 66. — Sesquicarbonates de K, **2**, 108.
- RAULT. Congélat. des solut. benzéniques des subst. neutres, **1**, 512. — Loi de congél. des dissolvants, **1**, 513.
- RASINSKI (F.). Prépar. des éthers acides des phénols, **1**, 79. — Bi-urclicyanamide; **2**, 42.
- RASSINSKY. Rech. sur les fractions du pétrole bouill. au-dess. de 185° , **2**, 190.
- REBOUL (E.). Triéthylamine; son act. sur trichlorhydrine, **1**, 521.
- REESE (A.). Voy. MICHAELIS.
- RÉFORMASTKY. Hydrocarb. résult. de l'act. de SO_4H^2 sur l'allyldipropylcarbinol, **2**, 185.
- REIBENSCHUCH (A.-F.). Méthylbiguanide et combinaisons, **2**, 560.
- REIMER (C.-L.). Voy. JACOBSEN.
- REINHARDT (H.) et STAEDEL (W.). Méthylation et éthylation de l'aniline et de la toluidine, **1**, 667.
- REINITZER (F.). Voy. GINTL.
- REISENEGGER (H.). Combin. des hydrazines av. les acétones, **2**, 203.
- RENARD (Ad.). Distill. de la colophane, **1**, 540.
- REYCHLER (H.). Action d' AzH^2 sur AZO^2Ag , **2**, 427.
- RHOSSOPOULOS (O.). Dér. de la quinoleine, **1**, 139. — Act. de $CHCl^3$ et CHI^3 sur la quinoleine, **1**, 608.
- RIBAN (Jos.). Transform. du phosphate tricalcique en comp. chlorés du phosphore, **1**, 14.
- RICHTER (M.). Act. de $Cr^2O^3K^3$ sur KI, **2**, 197. — Prépar. de l'acide normal, **2**, 250.
- RIEMERSCHNIED (C.). β -oxyquinoleine, **2**, 453. Voy. FISCHER (O.).
- RITTHAUSEN (H.). Action de NaCl sur différ. subst. grasses et albumin., **1**, 673.
- ROBINET (G.). Rech. sur le mésitylène, **2**, 315.
- ROBINET et COLSON. Rech. sur le mésitylène, **2**, 110.
- ROBINSON (V.-C.). Voy. MABERY.
- RODATZ. Structure d'ac. azobenzoldisulfonés, **1**, 654. — Ac. azobenzoldisulfon. bromés, **1**, 655.
- ROEDER (P.). Voy. FITTIG.
- RÖMER (H.). Erythranthraquinone, **1**, 238. — Di-ortho-nitranthraquinone, di-ortho-amidanthraquinone, prépar. de l'anthrarufine, **2**, 236-238.
- RÖMER (H.) et LINK (W.). Amidométhylanthranol, **2**, 386. — Dérivés nitré et amidé de l'oxyméthylanthraquinone, **2**, 388.
- RÖMER (H.) et SCHMIDT (Ern.). Ac. gras libres dans graisses végétales, **1**, 675.
- ROMANIS (R.). Anal. des cendres de bambou, **1**, 95.
- ROSCOE (H.-E.). Métaux terreux de la samarskite, **1**, 32.
- ROSENSTIEHL. Voy. GERBER.
- ROSER (W.). Ac. xéronique et pyrocinchonique, **1**, 140.
- ROUSSEAU (G.). Act. de $CHCl^3$ sur le β -naphтол, **1**, 534.
- ROUX (L.). Voy. C. VINCENT. Préparation de l'amyl-naphtaline, **2**, 514.
- RUGHEIMER (L.). Ac. diphénylsulfarique et maléique, **1**, 69.
- RUSO (M.) et WEIDEL (H.). Rech. sur la pyridine, **1**, 492.

S

- SABANEJEFF (A.). Rech. sur l'acétyle, **2**, 381-384.
- SABANEJEFF (A.) et DWORKOWITSCH (P.). Sur le tribrométhylène, **2**, 384.
- SAINT-MARTIN (Dr G. DE). Nouv. gazomètres, **1**, 377.
- SALIS (E. DE). Voy. NOELTING.
- SALOMON (G.). Sur la paranthine contenue dans l'urine normale, **2**, 460.
- SAMANOFF. Sur l'azoxyène, **1**, 597.
- SANGER (C.-R.). Voy. J.-B. HILL.
- SARRASIN. Voy. FRIEDEL.
- SATTZEFF. Voy. NIKOLSKY.
- SCHACHERL (G.). Voy. PERAL (L.).
- SCHALFEÉFF. Volumes spécif. des éléments dans les composés liq. et sol., **2**, 194.
- SCHNID (B.). Rech. sur la quinone, **2**, 476.

- SCHNEURER-KESTNER (A.)**. Apparition de l'acide nitreux dans l'évaporation de l'eau, **1**, 289. — Industrie de la sonde, **1**, 429. — Industrie de la soude; **2**, 75-84; chal. de combustion de certaines houilles et emploi de ces houilles pour le chauffage de chaudières à vapeur, **2**, 257-265.
- SCHIFF (H.)**. Méthylarbutine, **1**, 297. — Ac. protocachoutannique, **1**, 472.
- SCHIFF (R.)**. Constantes de capillarité des liquides à leurs points d'ébullition, **1**, 444.
- SCHIFF (R.) et PULITI (J.)**. Introduction de radicaux hydrocarbonés dans le groupe pyridique, **2**, 572.
- SCHIMOSE**. Voy. **DIVERSA (Edw.)**.
- SCHMIDT (E.)**. Voy. **REMER**.
- SCHMIDT (Ern.)**. Act. de HCl sur caféine et xanthine, **2**, 379.
- SCHMIDT (Ern.) et PÄSSLER (H.)**. Recherches sur la théobromine, **2**, 379.
- SCHMIDT (M. von.)**. Voy. **BENEDIKT**.
- SCHNEIDER (E.)**. Voy. **CLAUS**.
- SCHOCH (R.)**. Voy. **LUNGE**.
- SCHORLEMMER (C.) et DALE (E.)**. Paraffines normales, **2**, 442. — Combinaisons des phénols av. les amines, **2**, 451.
- SCHOONMAKER (W.-D.)**. Voy. **MATER (J.-A. van)**.
- SCHOTTEN**. Sur la conicine, **1**, 245. — Oxydation de la pipéridine; **2**, 343.
- SCHOTTLAENDER (P.)**. Combinaisons de l'or, **2**, 368-372.
- SCHRAMM (C.)**. Isonitroso-acétones, **2**, 45. — Acides acétoximiques, **2**, 48.
- SCHREDER (J.)**. Voy. **BARTH**.
- SCHREINER (L.)**. Voy. **DAMM**.
- SCHRETTTER (H.)**. Voy. **GERICHTEN (E. von)**.
- SCHUBERT (S.)**. Di-isobutylhydroquinone et dériv., **1**, 76.
- SCHULER (G.)**. Dioxyanthracène dériv. de l'acide α -anthraquinone-sulfoné, **1**, 243.
- SCHULTE (C.)**. Voy. **MICHAELIS**.
- SCHULTE (C.)**. Sulfures d'arsenophényle, **1**, 319.
- SCHULTEN (De)**. Orthophosphates doubles de Ba et K, Ba et Na, **1**, 500.
- SCHULZE (E.) et BOSSHARD (E.)**. Glutamine, **2**, 212.
- SCHULZE**. Voy. **WALLACH**. Dilat. par la chal. des liq. titrés les plus importants, **2**, 250.
- SCHULTZ (H.)**. Oxythymoquinone dériv. de la thymoquinone-diméthylaniline, **2**, 430.
- SCHULTZ (G.) et ERDMANN (E.)**. Hématotoxylène et hématéine, **2**, 242-244.
- SCHUTZENBERGER (P.)**. Variabilité des poids atomiques, **1**, 258. — Variation dans la compos. des corps, **2**, 513; nouvel oxyde de cuivre, **2**, 514.
- SCHWARZ (H.)**. Expér. de cours, **1**, 211. — Pyrocresols isomér., **1**, 225. — Simplific. de la méthode de Meyer pour les densités de vapeur; **2**, 426.
- SCHWEBEL (P.)**. Pou. rotat. de quelques sels de nicotine, **1**, 609.
- SOICHLONE (S.)**. Ac. thymolactiques, **1**, 87. — Orcine azoorthotoluidine, **1**, 162. — Ac. allyl-benzoïques, **1**, 476.
- SENDERENS** Voy. **FILHOL**.
- SESTINI (F.)**. Comp. ulmiques, **1**, 427; — prépar. de sulfo-carbonate pour la destruction du phylloxera, **2**, 291.
- SEYDA (A.)**. Acide sulfoné de l'hydroquinone, **2**, 324-326.
- SKRAUP (Zd.-H.)**. Constit. de la quinine et de la quinidine, **2**, 502. Voy. **VORTMANN (G.)** et **CORENZL (A.)**.
- SIDERSKY (D.)**. Sépar. de SrO d'avec CaO, **2**, 345.
- SIEBER (N.)**. Voy. **NENCKI**.
- SILBER (P.)**. Voy. **CIAMICIANI**.
- SILBERSTEIN (H.)**. Dérivés diazoïques de la tribromaniline symétrique, **2**, 88-90.
- SLOAN (B.-E.)**. Penta-iodure d'arsenic, **1**, 211.
- SMITH (Ed.)**. Dos. de l'ac. borique, **1**, 682.
- SOELSCHER (C.)**. Voy. **A. WEBER**.
- SOKOLOFF**. Nouv. endiomètre, **2**, 26.
- SPICA (Jean)**. Polymère de la toluquinone, **1**, 164.
- SPICA (L.)**. Voy. **CANZONERI**.
- SPICA (P.)**. Voy. **PATERNO**.
- SPICA (P.)**. Cymène du camphre et deuxième acide sulfoné du *p*-cymène, **2**, 319; — *m*-cymène et nouveau thymol, **2**, 320.
- SPIEGEL (A.)**. Ac. euxanthique, **1**, 296.
- SPITZER (F.-V.)**. Voy. **KACHLER**.
- SPRING (W.)**. Non-existence de l'ac. pentathionique, **1**, 64. — Dilatation des sels isomorphes, **1**, 208. — Formation de sulfures par l'action de la pression, **1**, 641. Sur la duplothiacétone, **2**, 66; formation d'arsénures par la pression, **2**, 195; sulfure de cuivre colloïdal, **2**, 430; élasticité parfaite des corps solides chimiquement définis, **2**, 515-520; act. de la pression sur les corps solides en poudre, **2**, 520-526. Voy. **LEGROS**.
- SPRING (W.) et WINSSINGER (C.)**. Action de Cl sur les composés sulfoniques et sur les oxysulfures organiques, **2**, 205.
- STAEDEL (W.)**. Act. d'AzO²H sur éthers

phénoliques, **1**, 43. — Relation entre les points d'ébullit. et les vol. spécifiques, **1** 209. — Bromhydrates et iodhydr. des bases aromatiq., **1**, 666.

STAEDEL (W.). Voy. BAUR (von) et REINHARDT.

STAROBOUDSKY. Voy. JAKOWKINE.

STÉFANOWITCH. Anal. d'eau contenue dans la cale des navires, **2**, 186.

STEINER (A.). Act. de Cl sur les amides, **1**, 68.

STEPHAN (R.) et TIEMANN. Acides, amides et nitriles anilido- et toluidopropioniques, **1**, 356.

STREADFELD (F.-W.). Voy. JAPP (F.-R.).

STRECKER (O.). Ac. itaconique, citracon., mésacon., **1**, 41.

STUDEKMANN (H.). Métanitrophénylsénévol, **2**, 326.

STUHLMANN (F.). Anal. quantit. des ac. libres dans subst. végét. et anim., **1**, 682.

STÜTZ (B.). Sur la saponine, **2**, 497.

SUSSENGUTH (H.). Ac. bromoxylique et dibromomésitylénique, **1**, 659.

SWARTS (Th.). Isomér. du camphre dibromé, **1**, 140.

T

TAQUET (Ch.). Sélénite chromique, **2**, 297.

TCHERNIAC (J.) et HELLON (R.). Sulfo-cyanacétone, **2**, 303.

TCHERNIAC (J.) et NORTON (T.-H.). Sulfo-cyanopropimine, **2**, 303.

TCHIRIKOFF. Appareil pour démontrer la combust. d'AzH₃ dans O, **2**, 72.

THAN (C. von). Recherche du gaz d'éclairage, **1**, 622.

THOMSON (J.). Rech. thermochim. sur les combin. chlorées de l'iode, de S, de Se, de Te, **1**, 446. — Chal. de form. des liquid. organ. difficilement combustibles, 444. — Chal. de form. du perchlorure de carbone et de l'éthylène perchloré, **1**, 447. — Chal. de form. des composés chlorés de Ph et d'As; des chlorures et oxydes de Sb et Bi, **1**, 508. — Chlorhydrate de chlorure d'or; **2**, 430.

TICHOMIROFF. Voy. LIDOFF.

TIEMANN (F.). Voy. KRAAZ, LUDWIG, PIEST, STEPHAN.

TIEMANN (F.) et WILL (W.). Constit. de l'esculétine, **1**, 358.

TIEMANN (F.). Acide, amide et nitrile α -amido-isobutyrique, **1**, 357. — Orthoformiate triphénylique, **1**, 451.

TLEISNER (F.). Voy. LIPPMAN.

TOBIAS (G.). Form. et décompos. de la formanilide et des formamides aromatiques, **1**, 528. — Formation des anilides, **2**, 154.

TOLLENS (B.). Sol. alcalino-ammoniacale de nitrate d'argent comme réactif de l'aldéh. formique, **1**, 38.

TOMMASI (D.). Relations numér. entre les données thermiques, **1**, 384. — Chal. de combin. des glycolates, **1**, 602. — Electrolyse d'HCl, **1**, 643.

TRAUB (C.). Anhydr. phthalique α quinoléine, **1**, 608.

TRAUBE (M.). Oxydat. de CO par O et palladium hydrogéné, **1**, 210. — Act. de CyCl sur ac. amides, **1**, 336.

— Acide méta-uramido-benzoïque et uréo-di-benzoïque, **1**, 339. — Act. de CO ou de H en prés. de l'air ou de l'eau sur Pt ou sur Pl, **1**, 447. — Oxydat. de CO par le palladium hydrogéné et O; O rendu actif par le palladium, **2**, 438; réactions de H naissant en présence d'O; **2**, 439.

TREADWELL (F.-P.). Voy. V. MEYER.

TREADWELL (F.-P.) et WESTENREGER (B.). Nitroso-acétone, **1**, 524.

TROOST (L.). Dens. de vap. dans les ballons de verre à la tempér. d'ébullit. du sélénium, **1**, 511. — Influence de la compressibilité des éléments sur celle des composés dans lesquels ils entrent, **1**, 511. — Equiv. des iodures de phosphore, **1**, 518.

TYPEKE (P.-G.-W.). Dérivés nitrés de la résorcine, **2**, 449.

U

UNDERWOOD. Voy. ALLEN.

URECH (F.). Influence du temps et de la masse dans l'inversion de la saccharose; vitesse de précipitation par le sucre interverti de l'oxyde cuivreux dans la liq. de Fehling, **1**, 527. Voy. HELL.

V

VARENNE (Eugène). Prépar. du mé-sitylène, **2**, 266.

VELEY (V.). Monobromhydrine de la glycérine, **2**, 202.

- VIEILLE. Degrés de nitrification limites de la cellulose, **1**, 527. Voy. BERTHELOT.
- VILLIERS (A.). Combinaisons du bromure d'éthylène tétranitré, **2**, 465.
- VINCENT (C.) et DELACHANAL. Préparation des sulfocarbonates, **2**, 425.
- VINCENT (C.). Voy. FRIEDEL. Méthylation des phénols, **2**, 106. Extraction du soufre, **2**, 528-534.
- VINCENT (C.) et L. ROUX. Benzyl-naphtalines isomériques, **2**, 163-166.
- VOGEL (H.-W.). Différ. modif. du bromure et du chlorure d'argent, **2**, 431.
- VORTMANN (G.). Sulfate de cobalt; comb. ammoniac-cobaltiques, **1**, 213. — Séparat. de Ni et Co, **1**, 683.
- VORTMANN (G.) et SKRAUP. Dérivés du dipyridyle, **2**, 507-512.
- VOSWINCKEL (Hugo). Nouv. dér. de l'ac. salicylique, **1**, 164.
- phosphore sur divers oxydes, **1**, 316.
- WAREG MASSALSKI (U.). Azotométrie dans les engrais ammoniacaux, **2**, 18 à 22.
- WARINGTON (R.). Variat. des propr. du ferment nitrique par la culture artificielle, **1**, 614.
- WEBER (A.). Chlorure de calcium, **1**, 211.
- WEBER (H.-C.). Voy. MABERY.
- WEBER (A.) et SÖLSCHER (C.). Réactions des chlorures de carbone de la série aromatique, **2**, 496.
- WEBSTER (J.). Nouv. proc. de fabricat. d'Al, **1**, 425.
- WEDDIGE (A.). Ethers nitrophényliques de l'ac. formique tribas., **1**, 453.
- WEGSCHEIDER (R.). Isovanilline, **1**, 330. — Dérivés de l'ac. opianique, **2**, 242.
- WEGSCHEIDER et GOLDSCHMIEDT (G.). Dérivés du pyrène, **2**, 240-242.
- WEIDEL (H.). Voy. HAZURA, RUSSO et BARTH.
- WEINBERG (A.). Voy. FRIEDLANDER.
- WEITH (W.). Voy. MERZ (V.).
- WELLER (A.). Dos. et sépar. de Sb et Sn, **1**, 249; oxyde supérieur du titane, **1**, 322. — Dos. et recherche du titane, **1**, 546. — Ethylaniline nitrée, **1**, 667.
- WERNER (H.). Affaiblissement de la réaction sulfocyanique des sels ferreux par les sels des métaux alcalino-terreux, **2**, 346.
- WESTENBERGER (B.). V. TREADWELL.
- WIDMANN (O.). Naphtalines α et β -chlorées, **1**, 180. — Synthèse de l'indol par le cuminol, **1**, 350.
- WIEGAND (E.). Voy. BRILSTEIN.
- WILEY (H.-W.). Dos. de la dextrose, de la maltose et de la dextrine dans le sucre de fécule, **1**, 251.
- WILL (W.). Voy. TIEMANN.
- WILLGERODT (C.). Produits secondaires qui se forment dans la prépar. de l'acétone-chloroforme, **1**, 157. — Ac. oxyisobutyrique dér. de l'acétonechlorof., **1**, 156.
- WILM. Propr. magnétiques des minéraux de Pt, **2**, 188.
- WILSING (H.). Ac. sulfonés de l'oxyazobenzol, **1**, 657.
- WINSINGER (C.). Voy. SPRING.
- WINTHER (A.). V. NEVILE (R.-H.-C.).
- WISPECK (P.). Voy. RADZIEWSKI.
- WITTENBERG (M.). Résocyanine; act. de l'éther acétyl-acét. sur les phénols en prés. des déshydratants, **1**, 72.
- WITTENBERG. Voy. V. MEYER.

W

- WAAGE. Act. d'AzH³ sur l'aldéh. propionique, **1**, 67. **2**, 500.
- WAGNER (A.). Décompos. de l'oxyde azoteux et d'un mél. d'ox. azoteux et azotique par la chaleur rouge, **2**, 252. Causes de la présence du chlore dans l'oxygène préparé avec ClO²K, 345.
- WAGNER (Ed.). Ethers éthyliques des nitrophénols et des acides oxybenzoïques, **2**, 92-95.
- WALDER (H.). β -dinaphtol, **1**, 481. — Acide o-bétoxy-naphtolbenzoïque, **2**, 143-145.
- WALLACH (O.). Transformat. de la toluylène-diamine en un nouvel amido-crésol et en γ -orcine, **1**, 464. — Nomenclature des dér. azoïques complexes, **2**, 202; prépar. de nouv. dér. azo- et dis-azoïques; **2**, 219-221; oxalines et glyoxalines, **2**, 445.
- WALLACH (O.) et FISCHER (E.). Mat. colorantes azoïques, **2**, 215-219.
- WALLACH et SCHULZE (E.). Combin. azo- et dis-azoïques dér. de la phénylènediamine, **2**, 221.
- WALLACH (O.) et WUSTEN (M.). Emploi de SO²HK comme agent de condensation, **2**, 198. Isothiamides et amidines qui en dérivent, **2**, 206.
- WALLROTH (K.-A.). Act. du sel de

WITTJEN (B.) et PRECHT (H.). Sel gemme bleu, **2**, 429.

WLADOWSKY. Prés. de l'anthracène dans le goudron de pétrole, **2**, 191.

WOLFF (L.). Delta-lactone de l'acide caproïque normal, **2**, 131.

WORMS (R.). Constit. des nitronaph-tols, **1**, 176.

WROBLEWSKI (S.) et OLSZEWSKI (K.). Liquéfact. de O et d'Az; solidifica-tion de CS² et de l'alcool, **2**, 279.

— Liquéfact. de Az et CO, **2**, 535.

WURTZ (Ad.). Act. de la chlorhydrine éthylénique sur les bases pyridiq.

et la quinoléine, **1**, 535. — Base quaternaire dérivée de l'oxyquino-léine; **2**, 341.

WUSTEN. Voy. WALLACH.

Y

YOUNG (Sidney). Nouv. heptalactone et octolactone; mode de décompo-

sition des acéto-acétates d'éthyle substitués, **2**, 124.

Z

ZABOUDSKY. Dosage de C dans la fonte et dans l'acier, **2**, 188.

ZATZEK (E.). Voy. HÖNIG.

ZECCHINI (M.). Réaction pour déceler l'huile de coton dans l'huile d'oliv., **1**, 252.

ZEISEL (S.). Colchicine et colchi-céine, **2**, 147. Voy. LIEBEN.

ZINCKE (Th.). Voy. BRAUNS (F.).

ZINCKE. Dérivés styroliques, **2**, 390.

Voy. HEBEBRAND et HAGEN. Der. phénylhydraziniques des quinones, **2**, 481. Voy. HENIUS.

ZORN (W.). Prépar. de l'ac. hypoazo-teux, **1**, 31.

ZULZOWSKY (C.). Principes cristall. de la coralline, **1**, 77.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

(TOMES XXXIX ET XL, NOUVELLE SÉRIE, ANNÉE 1883, T. 1 ET 2.)

A

ABSORPTION des gaz par Pt, 1, 109.

ACÉTAL. Recherche qualitative, 2, 397.

— (méthyléthyl). Form. Propr. Act. de PCl_5 , 2, 376.

— (diméthyl). Form. Propr., 2, 376.

— (méthylpropyl). Form. Propr., 2, 376.

— (éthylpropyl). Form. Propr., 2, 376.

— (diéthyl). Propr., 2, 376.

— (dipropyl). Propr., 2, 376.

— (éthylpropyl). Propr., 2, 376.

— (diamyl). Propr., 2, 376.

ACÉTAMIDE (méthyl). Propr. Action d' AzO^3H anhydre, 2, 541.

— (diéthyl). Propr. Action d' AzO^3H anhydre, 2, 541.

— (di- et trichloro), dér. des acétones pentachlorées, 1, 638, 641.

ACÉTANILIDE. Décomp. par H^2O à 155° , 1, 330.

— (éthyl). Act. d' AzO^3H , 1, 667.

ACÉTATE DE SOUDE et ACÉTATES. Préparation indust., 1, 365.

— (de Hg). Act. de KCl et réact. inverse, 1, 108; act. de l'oxalate de K et réact. inv., 1, 108.

ACÉTIQUE (Acide). Chal. dégag. par sa combin. av. HgO , 1, 105; form. dans act. de l'ac. hypochlorique sur l'hexylène, 1, 39; décomp. par effluve, 2, 62.

— (benzoyl). Acide. Prépar. Propr. Act. des acides, de FeCl_3 , éther; act. de NaHO et d' AzO^3Na , 1, 477.

— (métoxyphénylimido). Nitrile de l'ac. ortho. Prépar. Propr., 1, 166.

— (heptylpentyl). Acide. Form. const., 1, 670.

— (hippuryl-amido), 1, 170.

— (Acide méthylpropyl). Format., 2, 40.

— (Acide nitrophényl-diazobenzine). Form. nitrile, 2, 96.

— (Acide cristallisable). Act. sur sucre de canne, 2, 119, 120.

— (benzoyldiamido-acétyl-amido). Acide. Prépar. const., 2, 213.

— (Ac. trichloro). Prépar. des éthers, 2, 302.

— (iso-amyI ou diméthylpropyl). Acide. Form. constitut., 2, 378.

— (propylidène). Acide. Form. Propr. Sels, 2, 472.

— (propylidène-di-). Acide. Form. constitut. Propr., 2, 472.

— (dichloro). Acide. Act. sur ac. malonique, 2, 472.

— (acétaldéhydén). Éther. Format. const., 2, 473.

— (acétobutylidén). Éthers. Prépar. Propr., 2, 473.

— (acétotrichlorethylidén). Éther. Prépar. Propr., 2, 473.

— (acétallylidén). Éther. Prépar. Propr., 2, 473.

— (acétofurfurof). Éther. Prépar. Propr., 2, 473.

— (benzalacététhyl). Éther. Prépar. Propr. réactions, 2, 474.

— (cinnamyléthyl). Éther. Prépar. Propr. réactions, 2, 474.

— (cinnamyl-diéthyl). Éther. Prépar. Propr. réactions, 2, 474.

— (α -naphtyl). Acide. Distill. sur CaO , 2, 573.

ACÉTO-ACÉTATE d'éthyle. Act. des aldéh., 2, 473, 474.

ACÉTO-ACÉTATES D'ÉTHYLE SUBSTITUÉS. Mode de décompos., 2, 124.

ACÉTO-ACÉTIQUE (phthalyl). Éther. Prépar. Propr., 2, 440.

ACÉTOL. Format. à l'aide du sucre, 2, 474.

ACÉTONE. Form., 2, 43.

— Décompos. par effluve, 2, 63.

— Act. du pyrogallol, 1, 74. — Act. d' APCl_3 , 1, 522. — Act. de l'aldéh.

o-nitrobenzoïque, 1, 606. — Act. de Cl, 1, 638.

— (monochoro). Act. de CyK , 1, 156.

- (*dichloro*). Act. de Cl, **1**, 639.
- (*perchloro*). Form., **1**, 638.
- (*hexabromo*). **1**, 463.
- (*méthylpropyl*). Form., **2**, 40, 41.
- (*duplothio*). Prépar. act. de H naiss. et de Cl, **2**, 66, 71. — Corps mélangés à la — **1**, 68.
- (*oxythio*). Format. oxydat., **2**, 67, 70.
- (*fluoborée*). Propr., **2**, 302.
- (*mono- et difluorhydrique*). Propr., **2**, 302.
- (*dicrésyl*). **1**, 85.
- (*dibromophényl*). Form. Propr., **2**, 491, 492.
- (*dibromodiphényl*). Form. Propr., **2**, 491, 492.
- (*diphénylén*). Oxyde de. Réduct., **2**, 496.
- (*méthylhexyl*). Form. Propr., **2**, 377.
- (*éthylméthyl*). **1**, 36.
- (*benzyl et nitrobenzyl*). **1**, 36.
- (*cyanhydrides* des). Act. de l'aniline, **1**, 357.
- (*isobutyl-nitroso*). Prépar. Propr., **1**, 525.
- (*pentachloro*). Prépar. Propr. act. d' AzH^3 , isomérisé, constit., **1**, 636, 641.
- (*benzylidén*). Act. des hypochlorites, hypobromites, hypo-iodés, **2**, 400.
- (*o-nitrobenzylidén*). Prépar. Propr. constit., **1**, 607.
- ACÉTONE-CHLOROFORME. Act. de H^2O . Transform. en ac. oxyisobutyrique, **1**, 156. — Prod. second. de sa prépar., **1**, 157.
- ACÉTONES produites dans l'act. de CO sur un mélange d'acétate et d'isoamylate de Na, **2**, 377.
- (*nitroso*). Form. act. d' HCl , réact. propr. éthers; act. de Na, des chlorures alcooliques, **1**, 450. — Dériv. benzoylés; constitut., **1**, 431.
- (*isonitroso*). Propr. du dér. méthylé. Act. d' HCl , **2**, 46. — Act. des alcalis, **2**, 48.
- ACÉTONIQUES (Acides). Instabilité, **1**, 36.
- ACÉTOPHÉNONE. (Voy. MÉTHYLBENZYLE.)
- ACÉTOXIME (*benzoyl*). Form. propr., **2**, 46.
- (*benzyl*). Form. Propr., **2**, 47. — Constit. act. des acides, **2**, 84.
- (*allyl*). Form. Propr., **2**, 204.
- ACÉTOXIMES. Prépar. Propr., **1**, 523, 532.
- (*diméthyl*).
- (*éthylméthyl*).
- (*méthylpseudobutyl*).
- (*méthylphényl*).
- (*diphényl*).
- (*m. nitrophénylméthyl*).
- Propr. réactions; act. des chlorures d'acétyle et de benzoyle, d' HCl , de Na, de l'éthylate sodique, **2**, 46, 47.
- ACÉTOXIMIQUE (Acide). Prépar. const., **1**, 524.
- (Acide *éthylméthyl*). Form. cons., **2**, 46.
- (Ac. *méthylpropyl*). Form. propr., **2**, 48.
- (Ac. *méthylbenzyl*). Form. propr., **2**, 48.
- (Ac. *diméthyl*). Form. propr., **2**, 48.
- ACÉTYL-ACÉTATE (d'éthyle). Transform. en succino-succinate d'éthyle et en hydroquinone, **2**, 45.
- ACÉTYL-ACÉTIQUE (Ether). Act. de l'orcine, **1**, 73. — Act. de $KCy+HCl$, **1**, 680. — Prépar., **1**, 156.
- (Ether *sodo*). Act. des chlor. de benzoyle nitrés, **1**, 332.
- (*dichloracétyl*). Ether. Act. de Br, **2**, 537.
- (*dichlorodibromo*). Ether. Form. Propr., **2**, 538.
- (*monochloro*). Ether. Act. de Na, **2**, 538.
- (*monobromo*). Ether. Action de $C^2H^3KO^2$, **2**, 538.
- (*diéthyl*). Ether. Act. de Cl, **2**, 538.
- *sodé* (Ether). Act. du bromure de triméthylène, **2**, 46.
- ACÉTYL-ACÉTIQUES (Acides). Action d' AzO^2H , **1**, 450. Prépar. Propr. Sels.
- (Ac. *monométhyl*).
- (Ac. *diméthyl*).
- (Ac. *benzyl*).
- Distill. sèche; act. des réactifs, **1**, 35, 36.
- ACÉTYLE (Chlorure d'). Form., **2**, 171. Act. sur aldéh. benzoïque en prés. de Zn: sur aldéh. ordin., **1**, 237.
- ACÉTYLÈNE (*dibromure* d'). Act. sur C^2H^2 en prés. d' Al^2Cl^3 , **2**, 318.
- (*tétrabromé*). Act. sur C^2H^2 en prés. d' Al^2Cl^3 , **2**, 318.
- (*dibromure* d'). Prépar., **2**, 381. Propr., 382. Réactions, 383.
- (*dichlorodibromure et chlorobromure* d'). Prépar. Propr., **2**, 328.
- (*chloro-iodure* d'). Prépar. Propr., **2**, 383, 384.
- (*dichlorure* d'). Prépar. Propr., **2**, 383, 384.
- (*bromo-iodure* d'). Prépar. Propr., **2**, 383, 384.

- (*bromacétine d'*). Prépar. Propr., 2, 383, 384.
- (*bromophényline d'*). Prépar. Propr., 2, 383, 384.
- (*bromoxyphényl*). Form., 2, 385.
- ACÉTYLÈNE-DICARBONIQUE (Acide). Act. d'H²O sur les sels, 1, 435. — Décomposition, 1, 457.
- (*anhydride*). Prépar. éthers, comb. av. hydracides, 1, 525.
- ACÉTYL-URÉE. Act. du carbonate de guanidine, 2, 42.
- ACIDE NORMAL. Prépar., 2, 249, 250.
- ACIDES LIBRES (dans subst. végét. et animales). Analyse, 1, 682.
- ACIDES produits dans l'act. de CO sur un mélange d'acétate et d'isoamylate de Na, 2, 377, 378.
- NON SATURÉS (Recherches sur les), 2, 122, 139.
- ACIDES-PHÉNOLS (Anhydrides des). Act. ACIERS. Oxydabilité, 2, 290. de POCl³, 1, 472, 474.
- ACONIQUE (Acide). Prépar. Propr. sels, constit., 126, 127.
- ACROLÉINE (Combin. av. xylidine). Propr., 1, 609.
- (*méthyléthyl*). Prépar. Propr. dér. bromé et sulfoné; réduct. oxydat., 2, 39, 40.
- ACRYLIQUE (*bromo*). Acide form., 1, 456.
- (*diméth.*). Acide form., 2, 191.
- (Acide *méthyléthyl*). Form. Propr. Sels, act. des réduct., de Br., 2, 41.
- (*hexylpentyl*). Aldéhyde. Form. constit., 1, 670.
- (Ac. *dibromo-iodo* et *chlorobromo-iodo*). Prépar. Propr. Sels, 2, 500.
- (Ac. *chlorobromo*). Act. de Br, 2, 301. — Act. d'HBr, 2, 302.
- AGATE ORDINAIRE. Transformat. en onyx, 1, 144.
- ALANINE. Act. de CyCl, 1, 336.
- Act. du phénylsénévol, 2, 475.
- ALBITE (cristallisée). Reproduct., 1, 626.
- ALBUMINOÏDES (Matières) dans amandes de pêche et tourteaux de sésame. Propr. Caract. différ. Compos. 1, 673.
- (Matières). Transformat. en peptones, 2, 22.
- ALDÉHYDAMMONIUMS. Form. Action d'HgCl²; bases nouv., 2, 41.
- ALDÉHYDE. Form., 2, 171.
- Act. sur malonate d'éthyle, 2, 471.
- (ordin.). Act. de l'aldéh. *o-nitrobenzoïque*, 1, 607.
- ALDÉHYDES (Dosage des), 1, 38.
- (Produits de condensation des) et dér., 2, 39, 41.
- (Nouvelle réaction des), 2, 512.
- (Prod. de condensat. des), 2, 536.
- Act. sur l'éther acétique, 2, 473.
- ALDÉHYDINE. Act. de la chlorhydrino du glycol, 1, 535.
- ALCOOL (Purificat. de l'), 1, 143.
- Act. simult. de Cl et Cr²O³K², 2, 168, 173.
- Sa teneur dans les liq. spiritueux; tables indicatrices, 2, 255.
- Solidificat., 2, 279.
- ALCOOLS (mauvais goût). Désinfection, 1, 626, 636.
- Désinfection par électrolyse des flegmes; théorie de la réaction, 2, 167.
- ALCOOLATES (Chal. de form. des), 2, 177, 183.
- (de soude), 2, 177. — Act. de O, 178. — Chal. de dissolut. dans alcool, 179, 180.
- (de baryte). Prépar. Prop. chal. de dissol. dans l'eau, 2, 181.
- ALDOXIMES (*éthyl*). Prépar. Propr., 1, 524, 531.
- (*propyl*). Prépar. Propr., 1, 524, 531.
- (*isobutyl*). Prépar. Propr., 1, 524, 531.
- (*benzyl*). Prépar. Propr., 1, 524, 531.
- (o et *m-nitrobenzyl*). Prépar., Propr., 524, 531.
- (*salicyl*). Prépar. Propr. Sels, éthers, 2, 564.
- (*vanilline*). Propr. constit., 2, 565.
- (*paroxybenz.*). Prépar. Prop. Sels, isomérisation, 2, 565.
- ALIZARINE (Bleu soluble d'). Prépar. Propr. Act. de So²HNa, 1, 141. — Constit. de la combin. bisulfite, 1, 142.
- ALIZARINIMIDE. Form. constitut. des dér., 1, 241.
- ALKYLNITREUX (Acides). Form., 2, 2.
- ALLIAGES (Compression des), 2, 53.
- ALLIUM PARRUM, 1, 156.
- ALLYLAMINE (*éthyl*). Prépar. Propr. Sels, 2, 305.
- (*diéthyl*). Propr. Sels, 2, 305.
- (*propyl*). Propr. Sels, 2, 305.
- (*dipropyl*). Propr. Sels, 2, 306.
- (*isoamylallyl*). Propr., 2, 306.
- ALLYLDIMÉTHYLCARBINOL. Produit accessoire de sa préparat., act. de l'iod. d'isopropyle; hydrocarbure qui en dérive par act. de SO²H² propr. de ce cerb., 2, 184, 185.
- ALLTLDIPROPYLCARBINOL. Hydro

- qui en dérive: compos. propr. constitut., **2**, 185.
- ALLYLE (Cyanure d'). Form., **1**, 212.
- ALLYLÈNE. Act. sur sels mercuriques, **1**, 593.
- ALLYLÈNE-DIGALLÈNE. Prépar. Propr. constit., **1**, 72.
- ALLYLIQUE (*monochloro*). Alcool. Prépar. éthers. Act. de SO^{H}_2 , **1**, 526.
- ALUMINATES (de baryum), **1**, 292.
- ALUMINE (Sulfate neutre). Hydrate type de ce sel, **2**, 287.
- Combin. av. BaO et sels de Ba , **1**, 294. — Transform. en Al^{Cl}_3 , par act. simultan. de CO et Cl en prés. de C , **1**, 17.
- ALUMINIUM. Prépar. industr., **1**, 363.
- métallique pur. Prépar. Propr., **1**, 210. — Fabricat., **1**, 425.
- (Chlorure d'). Act. sur naphthaline, **1**, 179. — Act. sur naphthaline en prés. de CHCl_3 , **1**, 195. — Act. sur dér. halogénés de C^{H}_{11} , **1**, 217; sur C^{H}_{10} en vases clos à 200° , **1**, 306. — Sur acétone, **1**, 522. — Sur mésitylène en prés. du chlor. de benzyle, **1**, 529. — Fabricat., **1**, 425.
- (Sulfate d'). Fabricat., **1**, 684.
- (Bromure et chlorure d'). Effet considérable produit par de petites quantités de ces sels; leurs combin. avec les carbur. arom., **2**, 25.
- (Bromure d'). Act. sur bromure de propyle normal, **2**, 25. — Act. sur bromure alcool. et l'éthylène en prés. de HBr , **2**, 73.
- (pyrophosphate d'), **2**, 287.
- ALUMINIUM-PHÉNYLE. Prépar., **2**, 162.
- ALUNS. Leurs poids spécif., variat. dues à la compression, **2**, 516.
- AMANDES (de pêche). (Voy. ALBUMINOÏDES (*mat*)).
- AMARINE. Constit., **1**, 463. — Dér. diméthylé; act. de H^{O}_2 et du chlor. de benzyle, **1**, 168.
- (hydroadiméthyl). Chlorométhylate. Prépar. Propr. sels, **1**, 168.
- (hydrotriméthyl) Propr. sels, **1**, 168.
- (hydrométhylbenzyl). Préparation. Propr., sels, **1**, 168.
- (di-benzyl). Sels. Propr. Action d' AzO^{H}_2 , **1**, 169.
- AMIDES (Acides). Act. de CyCl , **1**, 336. — Ac. de constit. analog. à celle de l'ac. hippurique, **1**, 169.
- AMIDES. Act. du zinc-éthyle, **1**, 647.
- AMIDINE (*diparadicrésylacét*). Dér. orthopara et orthoortho. Propr., **1**, 207.
- (benzényl - isodiphényl). Form.
- Sels; base en $\text{C}^{\text{H}}_{12}\text{Az}$ qui en dérive. Prépar. de cette base, ses sels. Propr. constit., **1**, 478.
- AMINES. Product., **1**, 521. — Act. du zinc-éthyle, **1**, 582. — Act. de Br en solut. alcaline, **2**, 396, 397. — Combin. avec phénols, **2**, 451. — Act. sur la quinone et la toluquinone, **2**, 478, 479.
- AMMÉLINE. Prod. de substit., **1**, 338.
- AMMONIAQUE (Form. d'). Ferment. des nitrates, altérat. de la caséine du lait, **1**, 537, 538. — *Chlorhydr.*, **1**, 535. — Act. sur Zn et oxyd. de Mn , **1**, 650. — Act. sur l'aldéhyd. propionique, **1**, 67. — *Bisulfhydrate*, vaporis. et dissoc., **1**, 517.
- Fabric. industr., **1**, 624.
- Act. sur $\text{AzO}^{\text{H}}_2\text{Ag}$, **2**, 427.
- Fabric., **2**, 400.
- AMMONIUM (Phosphates doubles de thallium et d'), **1**, 65.
- AMYLAMINE (*oxypropyl*). Propr., **2**, 307.
- AMYLE (Acétate tertiaire d'). Décomp. par la chal., **1**, 328, 510.
- AMYLÈNE. Dér. de la colophane, **1**, 541.
- (bromé). Form., **2**, p. 41.
- AMYLIQUE (Alcool du commerce). Prés. de pyridine, **1**, 142.
- ANALCIME. Reproduc., **1**, 626.
- ANANAS (Présence de la mannite dans l'), **2**, 65.
- ANGÉLIQUE. (Voy. ESSENCES).
- (Acidol. Form., **2**, 244, 246.
- ANILIDACÉTIQUE (*o-métoxyphényl*). Nitrile. Prépar. Propr., **1**, 166.
- ANILIDE (*benzylidén*). Act. de CyH , **1**, 355.
- (benzoyl). Act. de CyH , **1**, 355.
- ANILIDES (Formation des), **2**, 154.
- ANILINE. Emploi dans anal. qualit., **1**, 95. — Form., **1**, 212. — *Pentaméthylée*. Form., **1**, 604. — Act. de l'acide *p*-diazobenzine-sulfoné, **1**, 226. — éthylation et méthylat., **1**, 667. — Dér. γ -dinitré, form., **1**, 664.
- Dér. diméthyl *m* chloré. Prépar. constit., **1**, 668.
- Act. sur le méthylbenzoyl-anilide bromé, **2**, 34; solubil. dans H^{O}_2 à div. tempér., **2**, 193.
- (phénolate d'). Form. Propr., **2**, 193.
- (tribromée, symétrique). Dér. diazoïques, **2**, 88, 90.
- (isobutyl), **1**, 88.
- (éthyl) Act. sur α -naphtoquinone, **1**, 184. — Dér. nitré, **1**, 667.
- (diméthyl. Form., **1**, 665.
- (α -dinitro), **1**, 44.

- (nitrosodiméthyl) α et β ; périodes. Prépar. Propr., 2, 548.
- (nitrosodiéthyl) α et β ; périodes. Prépar. Propr., 2, 548.
- (chlorozincate d'). Act. de la glycérine, 2, 397.
- Act. sur quinone sur toluquinone, 2, 478, 481.
- (phénate d'). Form., 2, 451.
- ANISÉTHYLHYDROXAMIQUE (Acide). Préparation. Propr. Format., 2, 396.
- ANISIDINE (ortho). Sels. Dér., chlorés, nitrés. Act. de CS_2 en prés. d'alcool, act. d' AzO^3H , 1, 82.
- ANISIQUE (Ac. diazoamido), 1, 85.
- (duo). Acide. Prépar. Propr. Ether. Dér. chloré, bromé, iodé, 1, 83, 85.
- ANISOBENZHYDROXAMATE d'éthyle. Constit., 2, 395.
- ANTHRACÈNE. Format., 2, 314, 318.
- Synth., 2, 318.
- Form., 2, 97.
- (phényl). Form., 2, 97.
- Prés. dans huiles lourdes du goudron de pétrole, 2, 491.
- (dioxy). Form., 1, 243.
- (méthyl). Prépar. Propr. Dér. dibromé, 1, 244.
- ANTHRACÈNE-MONO ET DI-SULFONATE (de Na). Prépar. Propr., 1, 244.
- ANTHRANILE. Prépar. Propr., 1, 132.
- Format., 1, 237.
- ANTHRANILIQUE (Acide diazoamido), 1, 84.
- ANTHRANOL (méthyl-hydro). Form. déshydrat., 1, 244.
- (amidométhyl). Prépar. Propr. constit., 2, 386.
- (acétylamidométhyl). Form. Propr., 2, 386.
- ANTHRAQUINONE. Act. d' AzO^3H , 1, 238. — Form., 1, 245.
- (oxéthyl). Form. Propr., 1, 241.
- (amidométhyl). Réduction par $\text{Ph}+\text{HI}$, 2, 386. — Prépar. Propr., 2, 389.
- (oxyméthyl). Prépar. Propr., 2, 389, 390.
- (nitrométhyl). Prépar., Propr., 2, 388.
- (acétylamidométhyl). Propr., 2, 389.
- (acétyloxyméthyl). Propr., 2, 390.
- (méthyl). Format. Act. de $\text{Zn}+\text{AzH}^3$, 1, 244.
- (Nitro). Prépar. purifié. Propr., 1, 238.
- (dinitro). Act. de SO^4H^2 , 1, 242.
- (erythroxy). Préparat. Propr., 1, 240. — Form., 1, 243.
- (o et m amido). Prépar. Dér. acétylé. Sels. Propr., 1, 239.
- (amidoxéthyl), 1, 241.
- (amidoxy). VOX. ALIZARINIMIDE.
- ANTHRAQUINONE-CARBONIQUE (Acide). Form., 1, 245.
- ANTHRAQUINONE- α -DISULFONIQUE (Ac.). Prépar. Propr. Sels, 2, 491.
- (dioxyamido). Anhydride. Form. réactions. Propr., 2, 492.
- ANTHRAQUINONE- α -DISULFONATE (de Na). Act. de $\text{Zn}+\text{AzH}^3$, 1, 243.
- ANTHRAQUINONES (α , β , 1. IV). Prépar. Propr., 2, 236, 238.
- (diortho-amido). Prépar. Propr. Dérivés, 2, 237.
- (oxy). Dér. éthylés, 1, 241.
- ANTHRAQUINONE-SULFONÉ (Acide). Form. Sels, 1, 243.
- ANTHRARUFINE. Format. Prépar. Propr., 2, 237, 238.
- ANTHROL (éthyl et méthyl). Dér. dinitrés, leur réduct., 1, 240.
- ANTHROL-SULFONATE (de Na). Prépar. Propr., 1, 244.
- ANTIMOINE. Fabricat., 1, 365, 623.
- Sépar. d'av. Sn, 1, 249. — Oxydes et chlorure. Chal. de form., 1, 598.
- Trichlorure, act. de la bromobenzine, 1, 605.
- APATITES (bromées et iodées). Reprod., 2, 288, 289.
- APTITUDE RÉACTIONNELLE des corps halogènes dans les éthers haloides mixtes, 2, 280.
- ARBUTINE. Act. de CHI^3 ; mélange av. méthylarbutine, 1, 297.
- Prépar. Propr. compos., 2, 499.
- (méthyl), 1, 297.
- ARGENT. Dos. d' minerais de plomb, 1, 94.
- (Minerais d'). Réduction par H et voie humide, 1, 519.
- (Azotate d'). Act. d' AzH^3 , 2, 427.
- (Bromure et chlorure). Modificat. différ., propr., 2, 431, 432.
- (Hypophosphate d'). Prépar. Propr., 2, 372.
- (métaphosphate d'). Form. 2, 373.
- ARGENTAMMONIUM (Azotate d'). Prépar. Propr. réactions, 2, 427, 428.
- ARGENTÉUX (Oxyde). Non-existence, 2, 197.
- ARGENTIMIDE (éthylidén). Azotate. Form., 2, 428.
- ARGILES (de Kiew). Analyses, 2, 72.
- ARSÉIPHÉNYLE (Oxyde d'). Action de PhO^3H^3 , 1, 219.
- ARSÉNAPHTYLE (Chlorure et oxyde d'). Propr., 1, 48.
- ARSÉNIATES (neutres au tournesol). Compos. Forme cristall., 1, 520.
- ARSENIC (penta-iodure d'). Form. décompos., 1, 211.
- (trichlorure d'). Chal. de Form., 1, 598.

— (Allotropie de l'). **2**, 297.
 — (Sulfure et sesquioxyde d'). Act. d'H²O bouill., **2**, 433.
 ARSÉNIQUE (Acide). Act. sur ac. PROTOCATÉCHIQUE, **1**, 474.
 ARSÉNITE (de Na). Act. de CH³I, **2**, 570.
 ARSÉNIURES. Format. par la pression, **2**, 195.
 ARSÉNOBENZOL. Dér. iodé form. act. des oxydants, **1**, 218.
 ARSÉPHÉNYLE (*Mono et sesquisulfure d'*). Form. Propr., **1**, 219. — Act. de NaHS+S, **1**, 220.
 — (*Chlorure d'*), **1**, 605.
 ARSINE (*méthyl*). *Mono et bi-sulfure*. Form. Propr., **2**, 570.
 — (*mono et triphényl*). Format., **1**, 218.
 — (*diméthylphényl*), **1**, 220.
 — (*triphényl*). Prépar. Act. d'AsCl³, **1**, 605.
 ARSINIQUES (Acide *monophényl* et *anhydride diphényl*). Form. Propr. réduct., **1**, 218, 220.
 ASCITE (Liquide de l'). Oxydat. en milieu alcalin, **1**, 615.
 ATRARIQUE (Acide). Form., **1**, 188.
 ATRANORIQUE (Acide). Etat naturel, **1**, 188.
 ATRANORINIQUE (Acide). Format., **1**, 188.
 ATROPINE, **2**, 391.
 AUREUX. *Hydrate*, **2**, 370. — *Sulfate*, **2**, 372.
 AURICO-POTASSIQUE (Sulfate). Prépar. Propr., **2**, 372.
 AURINE. Act. d'AzH³, **2**, 451.
 — Act. de Br; oxydée, **1**, 77.
 — (Sulfate d'), **1**, 78.
 — (*méthyl*). **1**, 77.
 — (*méthyl*). Act. de Br, **1**, 77. — Act. de K²O, **1**, 78.
 AURIQUE (*Hydrate*). Prépar. Propr., **2**, 370.
 AURIQUES (Azotates). Sels, acides, basiques, doubles, **2**, 371, 372.
 AURYLE (Azotate d'). Prépar., Propr., **2**, 371.
 — (Sulfate acide d'). Prépar., Propr., **2**, 371.
 AZAUROLIQUES (Acides).
 — (Ac. *propyl*).
 — (Ac. *méthyl*).
 — (Ac. *éthyl*).
 Réact. Act. d'HCl, d'AzH³, d'H, de la chal., **1**, 451, 453.
 AZIMIDÉS (Acides). Constit., **1**, 167.
 AZOBENZOL (*oxy*). Form., **1**, 657. — Ac. *monosulfoné*, constit., sels; ac. *disulfoné*, constit., sels, **1**, 657, 658. — Ac. *trisulfoné*, propr. constit., sels, chlorure, amide, réduc-

tion, **1**, 658; ac. *tétrasulfoné*, constit., sels, 659.
 AZOBENZOLDISULFONIQUES (Acides). Form. isoméris, constit., act. d'HCl, **1**, 654. — Dér. *tetabromé*; prépar. sels; dér. *hexabromé*, prép. constit. sels, **1**, 654, 656.
 AZOBENZOLS. Dédoublém., **1**, 595.
 AZOIQUE (Ac. *tétrabromo*). Prépar. Propr. Sels, constit., **1**, 656.
 AZOÏQUES (Dérivés), **1**, 119, 121.
 — Prépar., **2**, 219. (*Voy. DISAZOÏQUES dérivés*).
 — (Dérivés). Proven. de la phénylène-diamine, **2**, 221.
 AZOPHTALIQUE (Acide). Action de Sn+HCl, **2**, 575.
 AZOTATE DOUBLE (de Na+K), **1**, 56.
 AZOTE. Form., **1**, 50, 555. — Prépar. **1**, 381.
 — (Protoxyde d'). Form., **1**, 51.
 — liquéfact., **2**, 279, 535.
 — (Sulfure d'). Combin. avec les chlorures de Sn, Si, Ti, avec SOCl², **2**, 98.
 AZOTE TOTAL (Détermin. dans les engrais), **2**, 267-271.
 AZOTEUX (Acide). Nouv. réactif, **2**, 250.
 — (Oxyde). Mélange avec oxyde azotique; décomp. de ce mél. au rouge, **2**, 252. — Act. de CrO³ et Co²Na² au rouge, **2**, 252, 253.
 AZOTIQUE (Oxyde). Dosage, **2**, 346.
 — Absorption par MnO²K et CrO³H², **2**, 252. — Mélange avec oxyde azoteux, 252; sa décompos. au rouge, **2**, 253.
 AZOTIQUE (Acide). Act. sur éthers phénoliques, **1**, 43.
 — (Acide *anhydre*). Act. sur les corps amidés, **2**, 539, 542.
 AZOTOMÉTRIE dans les engrais ammoniacaux, **2**, 18, 21.
 AZOXYBENZIDE. Prépar., rendem., **1**, 597.
 AZOXYLOLS. Prépar. Propr., **1**, 597.
 AZYLINES. Prépar. Propr. constitut., **1**, 459, 461.

B

BAINS D'AIR, **2**, 282.
 BAMBOU (Cendres de). Analyse, **1**, 95.
 BARBITURIQUE (Ac. *éthyl*). Prépar. Propr., **2**, 150.
 — (Ac. *benzyl*). Prépar. Propr., **2**, 150, 151.

- Ac. *diméthyl* et *tétraméthyl*). Form., 2, 151.
- (Ac. *diéthyl*). Form., 2, 151.
- BARYTE. Combin. av. Al^3O^2 et sels de Ba, 1, 294.
- (Hydrates de), 2, 291.
- Combin. avec saccharose, 2, 29.
- (Saccharate de), 2, 117.
- BARYUM (Aluminates de), 1, 192. — Sels *haloïdes*; leur act. sur aluminates barytiques, 1, 294. — Sels *haloïdes basiques*; hydrates, 1, 601.
- BASES. Leurs déplacements réciproques dans solut. des sels neutres, 2, 183.
- PLATINIQUES obten. par l'électrolyse des carbamate et carb. d' AzH^3 , sels de ces bases; bases libres, 1, 34.
- TERTIAIRES. Format. par acides organ. et amides, 2, 319.
- BENZALDÉHYDE (Cyanhydrine de la). Act. de l'aniline, 1, 354.
- (*o-nitro-m-méthyl*). Prépar. indust. par *m* méthylbenzaldéhyde, 2, 399.
- (*acetométoxy*). Form., 1, 334.
- (*métoxyméthyl*), 1, 334.
- (β -nitroxy), 1, 335.
- (α -nitrométoxy), 1, 335.
- (α - β - γ -nitrométhylmétoxy), 1, 336.
- (*o-nitro*), 1, 332.
- BENZANILIDE. Act. de S fondu, 1, 355.
- α et β BENZANISHYDROXAMATE d'éthyle. Prépar. Propr., 2, 395.
- BENZANISHYDROXAMIQUE (β -éthyl). Ac. Form. Propr., 2, 395.
- BENZÉNIQUES (*nitrosométhyl*). Combinaisons, 1, 531.
- BENZIDINE *di* et *tétra*-CARBONÉS (Ac.). Prépar. Propr. Sels, 2, 575, 576.
- (*anhydride*). Compos., 2, 575, 576.
- BENZILAM. Form. Propr., 2, 487.
- BENZILE (*butényl*). Form., 2, 130.
- Act. d' AzH^3 , 2, 486.
- (*iso*). Form. Propr. réactions, 2, 489.
- Propr. Act. de l'hydroxylamine, nouv. dérivé, 2, 233.
- BENZILE Constit. Act. de l'hydroxylamine, 2, 568.
- (*di*). Form., 2, 318.
- BENZILIMIDE. Prépar. Propr., 2, 487.
- BENZINE. Format., 2, 43.
- (*amyl*). Form., 2, 85.
- (*amidopropyl*). Form. Propr. Sels dér. acétyle et benzoylé, 2, 86. — Constit., 2, 87.
- (*propyl-amidopropyl*). Form. Picrate, 2, 86.
- (*propyl*). lodée. Prépar. Propr. Oxydat., 2, 87.
- *amido-isopropyl*). Prépar. Propr. Sels dér. benzoylé, 2, 87, 88.
- (*isopropyl*). lodée. Prépar. Propr. Oxydat., 2, 88.
- (*tribromoiodo*). Form., 2, 89.
- (*nitrométhylidichloro*), 1, 352.
- (*triphenyl*) isomérique, 1, 475.
- (*chloro, bromo, iodo*). Action d' Al^3Cl^3 , 1, 217.
- (*di-bromo, di-iodo*), 1, 217.
- (*nitrosométhylortho*). Action de CHI^3 , isomérisé, 1, 532.
- (*métanito*). Act. de CHI^3 , isomérisé, 1, 532.
- Oxydat. de la) dans organisme, 1, 617.
- (*trinitro*), 1, 663.
- (*m* et *p-dinitro*). Act. d' AzH^3 de l'acide nitrosulfurique, 1, 664. — Combin. av. naphthaline, 1, 666.
- (*tri-amido*), 1, 664.
- (*bromo*). Transformations dans l'urine sous son influence, 1, 557.
- (*p-dinitrodibromo*). Dér. nitrés. Act. d' AZO^3K , 1, 217.
- (*nitrosométhyl-o-nitro*). Oxydat., 1, 332.
- (*nitrosométhylamido*). Action de Fe^3Cl^3 , 1, 333.
- (*nitrosométhyl*) dichlorée. Form., 1, 354.
- (*tétranitrodioxy*). Form. Propr., 1, 662.
- (*trinitro*). Prépar. Propr. Forme cristall., 1, 663. — Réduction, oxydation, act. des alcalis, 1, 664.
- (*tri-amido*). Form. Propr. Act. de Fe^3Cl^3 , sulfate, constitut., 1, 233.
- Format., 1, 235.
- (*éthyl*). Form., 1, 195, 306. — Act. de Br en vap., 1, 174.
- (*brométhyl*). Prépar. Propr. Const., décompos., 1, 174.
- (*amyl*). Prépar. Propr., dér. sulfoné et sels; act. de Br; dér. bromé. Propr., 2, 503, 504.
- (*aményl* et *diaményl*). Format. Propr. Oxydat., 2, 504, 505.
- (Perchloro). Action des alcalis, 2, 496.
- (*paradi-propyl*) normale. Dér. sulfoné et sels; dér. dinitré et dibromé. Oxydat., 2, 223.
- (*paradiéthyl*). Prépar. Propr. Dér. sulfoné et sels. Oxydat., 2, 225.
- (*parabrométhyl*). Prépar. Propr., 2, 225.
- Dér. chloroxylés et bromoxylés (*trichlororésorcine-brome*; *chlorodibromorésorcine-chlore-brome*; *trichlorophénol-chlore*; *trichlorophénol-brome*). Prépar. Propr., 2, 227, 228.

- (*diamidazo*). (Voy. CHRYSOÏDINE.)
- (*diéthyl*). Oxydat., 2, 100.
- (*p-bromo-propyl*). Hydrogénat. en prés. de l'éther chloroxycarboniqué, 1, 349.
- BENZINES (de différ. provenances). Réactions. Act. de l'isatine en prés. de SO^4H^2 , 1, 603.
- BENZINE-SULFANILIDE. Dér. nitrés et amidés, 2, 327, 328.
- BENZINE-SULFOPARATOLUIDE. Dér. nitrés et amidés, 2, 328.
- BENZOATE (*paroxy*) de Ca; distillat., 2, 95.
- BENZOÏDES (*tétraparoxy*). Form., 1, 472.
- (*dimétoxy*). Form. Propr., 1, 473.
- (*octométoxy*). Form. Propr., 1, 473.
- BENZOÏQUE (Acide). Form., 1, 212. — Fusion potass., 1, 474, 476.
- (*o-nitro*). Aldéhyde; réduction, 1, 132. — Act. du sulfate ferreux ammoniac., 1, 237.
- (β -*azimido*). Acide. Format. et constitut., 1, 167, 169.
- (*paramido*). Acide, 1, 83.
- (*m-cyanamido*). Acide. Prép. Prop. Act. de la chal., d'HCl. d' H^2S , d' $(\text{AzH}^4)^2\text{S}$; sel de Ba, act. de la chal. sur ce sel, act. d' AzH^3 et de l'aniline, 1, 337, 339.
- (Acide *p-iodo*). Form., 2, 87, 88.
- (Acide *p-nitro*). Form., 2, 91.
- (Acide *o-nitro*). Form., 2, 91.
- (Acide *o* β -oxynaphthoyl. Prépar. Ethers. Dér. acétylé; action de K^2O fondante, act. de ZnCl^2 , de H naiss., des anilides substituées, 2, 143, 145.
- (Acide *cyaano-carbimidoamido*). Act. sur amines aromat., 2, 148.
- (Acide *paradipropyl*). Prépar. Sels. Propr., 2, 223, 224.
- (Ac. *nitroparapropyl*). Propr. Prépar. Sels, 2, 224.
- (*éthyl*). Prépar. Prop. Sels, 2, 225.
- (Acide *m-isobutyl*). Constit., 2, 311.
- (Ac. *m-sulfamine*). Prépar. Propr. Sels, 2, 312.
- (Ac. *p-sulfamido*). Form. Sels, 2, 313.
- (Ac. *m-amido*). Act.. de CyCl , 1, 337, 338.
- (*m-uramido*). Acide. Form., 1, 338.
- *Anhydride*. Propr. Sels, 1, 339.
- Act. de la chal., 1, 340.
- (*uramido*). Acide. Form., 1, 338.
- (*thio-uramido*). Form., 1, 338.
- (*parabromo*). Acide. Format., 1, 236.
- (Aldéhyde). Act. sur chlor. d'acétyl en prés. de Zn, 1, 237. — Dér. *orthonitré*. Act. sur l'acétone, sur l'aldéh. ordin., sur l'ac. pyruvique, 1, 605.
- (Aldéhyde). Act. sur ac. et éth. maloniques, 2, 483.
- (Aldéh.). Prépar. du dér. sulfoné, 2, 198.
- (Aldéh.). Act. du chlor. d'acétyl en prés. de Zn en poudre, 2, 230.
- Aldéh. *o-amido*. Form., 1, 237.
- Propr. Act. de AzO^3Na , de l'anhydr. acét., de l'acétate de Na; réact. caractér., 1, 238. — Form., 1, 332, 333.
- (*acéthyl-o-amido*). Aldéhyde. Form., 1, 238.
- BENZOÏQUES (*duo, o, m, p*). Acides. Prépar. Propr. Ether. Dér. chloré bromé iodé, 1, 83, 85.
- (β et γ *nitro-uramido*). Acides. Act. de KHO bouill., 1, 167.
- (*diamido*). Acides. Dériv. des ac. dinitro-phthiques, 1, 490. — Act. de l'ac. *p* diazobenzine sulfoné, 1, 233. — Constit., 1, 234.
- (*dinitro*). Acide et éther. Form. Propr., 1, 45.
- (*triamido*). Acides. Form. Propr. Act. de Fe^4Cl^6 , sels, 1, 234; acide. Dérivé de l'acide chrysanisique, sa constitut., 1, 235.
- (Acide, éther, aldéhyde). Prépar. indust., 1, 144.
- (*azimido*). Acides. Form. isomér. Constitut., 1, 234.
- (*hydrazine*) Acides, 1, 81.
- (Ac. *para*). Prépar. Propr. Sels, 1, 82.
- (*anhydride*). Propr. Sels. Combin. métall. Dér. diacétylés, 1, 81.
- (*nitro, p. propényl*). Acides. Form., 1, 351. — Prépar. Propr. Sels, éthers, 1, 352.
- (*p. propyl*). Synth., 1, 348. — Constit. et prépar., 1, 319.
- (Ac. *nitroxypropyl*). Prépar. Propr. sels, éther, 1, 351. — Act. des acides, 1, 352.
- (Ac. *azoxypropyl*). Prépar. Propr., 1, 351.
- (Ethers éthyléniques des acides oxy), 2, 92, 94.
- (Ether *éthylène-o-nitrophénol-o-oxy*). Form. Propr. Act. d'HCl, 2, 93.
- (Acide *éthylène-o-amido phénol-o-oxy*). Form. Propr., 2, 94.
- (Ether *éthylène p. nitrophénol-o-oxy*). Form. Propr., 2, 94.
- (Ether *éthylène o-nitrophénol-p-oxy*). Form. Propr., 2, 94.

- (Ether *éthylène o-amidophénol-p-oxy*). Form. Propr., 2, 94.
- (Ether *éthylène p. nitrophénol-p-oxy*). Form. Propr., 2, 94.
- (Ether *éthylène-phénol-p-oxy*). Form. Propr., 2, 95.
- (Aldéhydes α , β , γ , *nitrométoxy*). Prépar., Propr. Act. de l'acétone, méthylation, 1, 532.
- BENZOL (*diméthylamido-azotribromo*). Prépar. Propr., 2, 90.
- (*méthylphénylamidoazotribromo*). Prépar. Propr., 2, 90.
- BENZOLDISAZO-PHÉNOL. Prépar. Propr., 2, 222.
- BENZONITRILE. Prépar., 2, 573.
- Act. sur chlorhydr. de diphenylamine, 1, 478. — Mode de form., 1, 212.
- BENZOPHÉNONE. Points d'ébullit. sous différ. pressions, 1, 281. — Dérivés *m-nitré*, 1, 480.
- (*dioxy*), 1, 77.
- BENZOYLE (*Cyanure de*). Act. de l'hydroxylamine, 2, 448.
- (*méthylamido*). (Vox. MÉTHYLBENZOYLE.)
- BENZOYLE-CARBINOL. Act. de l'hydroxylamine, 2, 448.
- BENZYLAMINE (*o-iodo*). Format., 2, 310.
- BENZYLAMINES (*para-bromo*). Primaires, second., tert. Prépar. Propr. Sels, 1, 237.
- BENZYLE (*parabromo*). (*Bromure, acétate, cyanure, sulfoeyanate de*). Propr. Act. de KHO alcool, d'IHCl, 1, 236.
- (*o-iodo*). Bromure Prépar. Prop. Act. de KCAz, d'AzH³, 2, 310.
- (*nitro*). Cyanure Dér. diazoïques, 2, 95, 96.
- (*Cyanure de bromacétamido*). Act. d'AzO³H fum., dér. nitré, 1, 352.
- (*Chlorure de*). Act. sur chlor. de phosphénylo et de phosphocrésyle, 1, 221, 221.
- BENZYLIQUE (*parabromo*). Alcool. Prépar. Propr., 1, 236.
- (*p-nitro*). Alcool. Form., 1, 44.
- Nitrate, 1, 45.
- (*métanitro*). Alcool. Prépar., 1, 479.
- (*orthoamido*). Alcool. Prépar. Prop., 1, 133.
- (*dinitro*). Alcool. Form. Propr. 1, 45.
- BÉTAÏNE (*triméthylphospho-benzo*). Form. Propr. Sels, 1, 224.
- BETTERAVE (Présence de la conférine dans tissus lignifiés, 2, 96).
- BEURRE (Anal. du), 2, 254.
- (Conservation du), 1, 366.
- BICHROMATE (de K). Act. sur mat. organ. en prés. des corps halogènes, 2, 167, 173; act. sur alcool, 168; sur aniline, 172; sur quinine, 172; sur résorcine, 173. Act. sur KI, 2, 197.
- (d'AzH³). Const., 2, 197.
- BIÈRE. Teneur en glycérine, 2, 345.
- BIGUANIDE. Sels. Combin. métal. Propr. Constit. Act. de SO⁴H⁺, 2, 560.
- (*éthyl*). Prépar. Sels. Combin. métal. et leurs sels, 2, 558.
- (*méthyl*). Combin. métal. et leurs sels. Prépar. Propr. Sels, 2, 560, 561.
- BILE. (Voy. ac. GLYCOCHOLIQUE.)
- BISMUTH. Recherches dans Pb, 2, 420.
- (Oxyde, oxychlorure de). Chal. de form. 1, 598.
- BISMUTHIQUE (Acide). Sels, 1, 507.
- BISULFATE (de K). Emploi comme agent de condensation, 2, 198.
- BIURET-DICYANAMIDE. Constit. Prépar. Sels, 2, 42.
- BLANC DE PLOMB. Fabricat. industr., 1, 96.
- BLEU *au grand feu*, dit *bleu de Sévres*. Sa fabricat. sur porcelaine, 1, 435, 443.
- BORIQUE (Acide). Dosage, 1, 683. — Emploi en alcalimétrie, 2, 422.
- BORNEOL. Form., 1, 502.
- BOROTUNGSTATES (Nouv. genre de). Prépar. compos., 1, 582.
- BOUES (Volcan de). Analyse des eaux qui en proviennent, 2, 186.
- BOUES CALCAIRES. Emploi dans fabrication de la soude brute. Compos., 2, 81, 83.
- BREVETS (Revue des), 1, 684.
- BREVETS ANGLAIS, 1, 96, 191, 365, 622.
- Titres de ces brevets, 1, 366, 431, 560, 686.
- 2, 256,
- 2, 338, 400.
- BREVETS ALLEMANDS, 1, 142, 253, 362.
- Titres des brevets, 1, 428.
- BRESILIÈNE (Dériv. de la). Prépar. Propr. Act. de SO⁴H⁺, HCl, HBr, de l'anhydr. phthalique. Constit., 1, 612. (Voy. ISOBRESILIÈNE.)
- BROMANILIQUE (*chloro*). Acide. Form., 2, 476.
- BROME. Son déplacem. par Cl, 1, 58. — Act. sur les chlorures, 1, 59.
- Densit. à div. températ., 1, 446.
- Déplacem. par Cl, 2, 506.
- BROMISATINE. (Voy. ISATINE.)
- BROMO-IODURE (d'Ag). Chal. dégagée lors de sa form., 1, 22.
- (de K), 1, 56.

- BROMOXYLIQUE (Acide).** Prépar. Propr. Sels, isomérisation, 1, 559.
- BROMURES AMMONIACAUX** (de Zn). Prépar. Propr., 1, 398. (Voy. OXYBROMURES).
- doubles (d'Ag+K). Chal. de form., 1, 25.
- BRUCINE.** Transformat. en strychnine, 2, 162.
- BULLES D'AIR** dans thermom., 1, 285.
- BUTYLE** (Acétate de). Températ. crit., 1, 209.
- BUTYLÈNE (iso).** Act. de Cl, de PCl_3 , 2, 185.
- (phényl). Form., 2, 131.
- BUTYLIQUE SECONDAIRE** (Alcool). Solubil. dans H_2O , 2, 192.
- BUTYRATE** (de Ca). Eau de cristallis. Courbe de solubil., 1, 38.
- BUTYRIQUE (Acide).** Form. dans l'act. de l'ac. hypochlorique sur l'hexylène, 1, 39.
- (Acide phényl-bromo). Form. Propr., 2, 128.
- (Acide phényloxy). Form. Propr. Sels, 2, 128.
- (Acide phényldibromo). Format. Propr., 2, 128.
- (Acide phényl). Form. Propr. Sels, 2, 128.
- (Acide β -acéto-iso). Act. d'H naiss., 2, 123.
- (Acide γ -acéto). Form. Propr. hydrogén. hydrate. Sels, 2, 131, 132.
- (γ -diéthyl-oxy). Acide, 1, 41.
- (Aldéh. normale). Form., 2, 467.
- (Aldéh. α - γ dichloro et β dibromo normale). Form. Propr., 2, 468.
- (Aldéh. trichloro) normale. Form. Propr., 2, 468.
- (Fermentation) de la terre arable, 1, 49.
- C**
- CACODYLE PHÉNYLIQUE.** (Voy. PHÉNYL-CACODYLE.)
- CADMIUM.** Recherche en prés. de Cu. 2, 248.
- (Nitrate basique de). Préparat. Compos. 2, 434.
- CAFÉIDINE.** Oxydat. par CrO^+H^+ , 2, 563.
- CAFÉIDINE-CARBONÉ** (Acide). Prépar. Propr. Sels, act. d' H_2O bouill., 2, 561.
- CAFÉINE.** Act. des alcalis étend., 2, 562; act. physiolog., 563.
- Act. d' HCl , 2, 379.
- (Sels de), 2, 245, 246.
- CALCAIRES (Pierres).** Procédé de durcissement, 2, 290.
- CALCITE.** Reproduct., 1, 518, 2, 292.
- CALCIUM** (Chlorure de). Déshydrat. Act. d' AzH_3 , 1, 211.
- Emploi des solut. pour extraire le soufre, 2, 531.
- Act. d' HgO , 2, 434.
- CANOMILLE ROMAINE.** Principes carbonés et oxycarbonés y contenus, 2, 161.
- CAMPBOROXIME.** Préparat. Propr., 2, 204.
- CAMPBRE.** Act. de S et Ph amorphe, 2, 319.
- Act. de Na, 2, 547.
- (α et β -bibromo). Prépar. Propr. réact. Act. d' AzO^+ , 2, 548, 550.
- (Raffinage du), 1, 365.
- dibromé (isomérisation du). Transform. du campbre α -dibromé en dérivé β -dibromé; dérivé acétique, 1, 140.
- tribromé. Dér. nitré, 1, 140.
- monochloré (normal). Act. d'H, de CaO , de KHO alcool, de SO^+H^+ , d' AzO^+H fumant; dériv. chloronitré propr., analogie avec campbre bromonitré, constit., 1, 501, 507.
- de lédon, 1, 496.
- (β -dibromo). Act. d'H naiss., 1, 496.
- (oxy). Prépar. Sels. Dér. nitré et amidé; leurs propr. et leurs sels, 2, 502, 503.
- (oxy). Prépar. Prop. Act. de BaO , d' AzO^+H . Dér. nitré. Act. de l'ac. chronique, 1, 496.
- CAMPBRES MONOCHLORÉS** (Isomérisation phys.). Prépar. Propr., 1, 116, 118.
- CAPILLARITÉ** (Constantes de) des liquides bouillants, 1, 444.
- CAPROCYAMIDINE** (méthyl amido- α). Const. Propr., 2, 307.
- (éthylamido- α). Format., 2, 307.
- CAPROIQUE (Acide).** γ -lactone, 2, 131, 132.
- (Acide oxy). Form. Sel de Ba et d'Ag, 2, 132.
- (Acide dioxy). Form. Prop. Constit. Sel de Ca, 2, 41.
- CAPRYLE** (Bromure de). Act. de Na, 2, 186.
- CAPRYLIQUE** (Alcool). Constit. 2, 186.
- CARBAMATE.** (acétyl-dithio) d'éthyle. Prépar. Propr., 1, 124.
- CARBAMATE d'ammonium.** Electrolyse au moyen de courants alternatifs. 1, 34.
- CARBAMIDE.** Constitut. Chal. de form., 2, 307.
- (métadinitro-diphényl). Propr., 1, 669.

- CARBANILIDE** (*monoparoxy-thio*). Form., 2, 92.
- CARBAZOL**, 1, 89. — Dér. acétylé. Act. de Br, d'AzO²H; dér. bromé; dér. α , β , γ , δ -tétranitrés, 90.
- CARBAZOLIQUE** (Acide). Prépar. Prop. Sels, 1, 89.
- CARBAZOSTYRILE** (*éthylhydro*). Form. Constit., 2, 494, 495.
- CARBONATE** d'ammonium. Son électrolyse au moyen de courants alternatifs, 1, 34.
- CARBONATE** (*sesqui*) de K. Compos., 2, 431.
— Form., 2, 196.
- CARBONATE** (de K), 1, 259.
— Act. de S, de C, de SO², 2, 366.
— DE SOUDE. Perfectionnem. dans fabricat., 2, 399.
— DOUBLE (de K et Na). Chal. de combin., 1, 55.
— CALCAIRE RÉGÉNÉRÉ. Analyse, 2, 80.
— de Ba). Prépar. Compos. à div. températ., 1, 258.
— DOUBLE (de K et Ba). Sa stabilité, 1, 56.
- CARBONATES** (dans les eaux bicarbonatées et sulfatées). Dosage volumétriq., 1, 549.
- CARBONE** (Etats allotropiques, nature du), 1, 646.
— PUR Combustion à haute tempér., 1, 238. — Equivalent, 1, 260.
— (Poids atomique du). Détermin., 2, 514.
— (Oxyde de). Liquéfact., 2, 535. Explosion d'un mélange d' — et d'O en prés. de la vapeur d'eau, 1, 209.
— Oxydation par O et palladium hydrogène, 1, 210. — Compos., 259; prépar., 1, 598. Purific., 1, 332. — Mélange tonnant avec O, 1, 374. — Act. sur Pt et Pd en présence d'air et d'eau, 1, 447. — Sa décompos., 2, 363. — Act. sur SO², 2, 365; act. sur SO⁴K², 365. — Act. sur un mélange d'acétate et d'isoamylate de Na, 2, 377.
— (*Bromosulfure* de). Act. de la chal., 2, 433.
— (*Bromosulfures* de). Compos. Form. Propr., 2, 433, 434.
— (Sulfure de). Act. de MnO²K; d'Ag, Cu, Hg, Pb, en solut. alcalines, 1, 30, 31. — Act. sur Zn en poudre, 1, 212. Solidification, 2, 279. Dos. dans sulfocarbonates, 2, 349.
— (*Tétrabromure* de). Form. 2, 549.
— (Perchlorure de). Chal. de format., 1, 447.
- CARBONIQUE** (Acide). Synth. Compos., 1, 259. — Chal. spéc., 1, 271. — Mélange avec S, et av. SO², act. de la chal. de l'étincelle sur ce mélange, 2, 364; act. sur SO⁴K², 365; act. sur polysulfure de potassium, sur sulfites.
— Dos. direct en prés. des sulfures, sulfites, et thiosulfates alcalins, 2, 512.
- CARBONYLDIPHÉNYLE** (Oxyde de). Form., 2, 95.
- CARBOSTYRILE**. Form., 1, 238.
— (*éthyl*). Form., 1, 343. — Constit., 1, 344.
— (*éthylhydro*). Prépar. Propr., 1, 343. — Constit., 1, 344.
- CARBOSTYRILE** (γ). Dér. chlorés bromés, iodé. Prépar., Propr., 1, 341, 344, 346. — Fusion potassique du dér. bromé, 1, 345. — Dér. éthylique du dér. chloré, 1, 345.
- CARBOXYTARTRONATE** (de Na). Form., 1, 463.
- CASÉINE** (du lait). Altérat. Produits en résultant, 1, 556.
- CATELLAGIQUE** (Acide). Form., 1, 474.
- CÉLESTINE**. Traitement pour la fabric. de SrO et CO²Sr, 2, 256.
- CELLULOSE**. Nitrification, 1, 527.
— (Emploi industriel de la), 1, 191, 192.
— Oxydat. Dér. oxygéné, 1, 671.
- CÉRIUM**. Sépar. d'av. lanthane et didyme, 1, 152.
- CÉRULIGNOL**. Prépar. Purific. Propr. Dér. acétylé et nitré, 2, 235.
- CÉVIDINE**. Compos. Propr. Sels, 2, 246.
- CHALEURS SPÉCIFIQUES** (à diverses températures).
— moyennes, 1, 270.
— des différents gaz, 1, 270, 271. — Loi de leurs variations, 1, 271, 272. — Lois de leur accroissement, 1, 273, 277.
- CHALEURS DE COMBUSTION**. Relat. entre les — et les dens. des corps organiques, 2, 195.
- CHAUX**. Emploi pour l'épuration du gaz; analyse, 1, 427.
— Séparat. d'av. SrO, 2, 345.
— Combin. avec saccharose, 2, 29.
— (*Saccharates* de), 2, 118, 119.
— (Chlorure de). Act. sur PbCl², 1, 213. — Constit., 1, 291. — Act. de CO², 1, 292.
— (Carbonate de). Sa régénér. des résidus de la fabrication de la soude, 1, 423.
- CHLORACÉTAMIQUE** (Acide). Propr. Act. de PCI³, 1, 68.
- CHLORACRYLIQUE** (Acide). Form., 1, 456.

- CHLORAL. Act. sur éther malonique, **2**, 472.
 (butyl). Act. du zinc-éthyle, **1**, 37.
 — BUTYRIQUE. Hydrate. Form. Const., **2**, 536, 537.
 CHLORALLYLTRIÉTHYLAMMONIUM (Chlorures d' α et β). Prépar. chloroplatinates, **1**, 522.
 CHLORATE (de Na). Fabricat., **1**, 684.
 CHLORATES. Action du courant électrique, **1**, 508. — Leur effet en teinture, **1**, 620.
 CHLORE. Act. sur les amides, **1**, 68.
 — (Rotation du), **2**, 14.
 — (Fabrication du). Procédé applicable à la fabricat. d'HCl, **1**, 192.
 — (Hydrates de) Compos. Forme cristalline, **1**, 397, 513.
 — Act. sur Br, **2**, 506. — Sur pentachlorophénol, **2**, 506, 507.
 — Prés. dans O préparé par ClO²K, **2**, 345.
 — Densité, **1**, 445.
 CHLORÉTHYLENE-SULFUREUX (Acide β). Sels. Form. Propr., **1**, 40.
 CHLORHYDRATE SULFURIQUE. Prépar. Propr., **2**, 281.
 CHLORHYDRINE (du glycol). Action sur bases pyridiques et sur quipoléine, **1**, 535.
 CHLORYDRINE SULFURIQUE. Act. de la chal. Format., **2**, 294.
 CHLORHYDRIQUE (Acide). Chal. dégag. par combin. avec HgO; son action sur oxalate de Hg, **1**, 105.
 — Electrolyse de l'ac. concentré et dilué, **1**, 649.
 CHLORIQUE (Acide). Form., **1**, 39.
 CHLOROBROMURE d'éthylène. Prépar., **1**, 40.
 — (de Ba). Chal. de combin., **1**, 55, 61.
 — (de K), **1**, 56.
 — (d'Ag). Chal. de form., **1**, 22.
 CHLOROCARBONATE (de méthyle). (Voy. MÉTHYLE.
 CHLOROCROTYLIQUES (Alcool, acide, acétate). Prépar. Propr., **1**, 37.
 CHLOROFORME. Recherche dans liq. de l'organ., **1**, 253.
 — Act. sur β -naphтол, **1**, 534.
 — Act. sur solut. alcaline de phénol, **1**, 454.
 CHLOROIODURE (de K). Stabilité, **1**, 56.
 — (d'Ag). Chal. de form., **1**, 22.
 CHLOROXYBUTYRATE (de Zn). Format., **1**, 448.
 CHLOROXYBUTYRIQUE (Acide). Prépar., Propr. Sels, act. de KHO, **1**, 448.
 CHLOROPLATINATES (pyridiques et quipoléiques). Vitesse de décompos. Modific. par l'act. d'H²O bouill. en prés. de base libre, **1**, 263, 498. — Format. des sels doubles, **1**, 562.
 CHLOROPROPIONIQUE (Acide α). Act. sur benzylparacrésylol, **1**, 87, 88.
 CHLOROSULFOCYANURÉ d'éthylène. Prop. réact. sur AzH³ alcool et sur SO²Na², **1**, 40.
 CHLORURE (de brome). Chal. de form. **1**, 60.
 — de chaux. Constit., **2**, 428.
 — de strontiane et de baryte, **2**, 429.
 — MERCURIQUE. Act. de l'oxalate et de l'acétate (de K), **1**, 108.
 — (de K). Act. de l'acétate de mercure, **1**, 108.
 — THALLICO-POTASSIQUE, **1**, 66.
 CHLORURES (Compression des), **2**, 53.
 — MÉTALLIQUES. Act. de Br, **1**, 59.
 — DOUBLES (de K+In) (de K+Ti). Isomorphe, **1**, 12.
 — (d'Ag+K). Chal. de form., **1**, 25, 26.
 — (de K+Mg). Chal. de form., **1**, 53.
 — (de K+Ca). Chal. de form., **1**, 55.
 CHROMATE (d'AzII⁴). Dissociat., **2**, 197.
 — HYDRATÉ (de Na). Isomorph. avec SO²Na², **1**, 12.
 — (de K). Sa dilat. entre 0° et 100°, **1**, 208.
 CHROMATES. Dissolution, neutralisat., **2**, 405, 407. — Act. des ac. sulfurique, carbonique, 408, 410.
 CHROME. Détermin. dans fer chromé, **1**, 249.
 — (Nouv. oxyde de). Form. Constit. Act. de la chaleur. Propr., **2**, 168, 170.
 — (Chlorure double de K et de). Form. Propr., **2**, 170.
 — (Oxychlorure de). Chal. de dissolution, **2**, 405.
 — (Oxyde de). Neutralisat. États différents. Propr., **2**, 410.
 CHROMIQUE (Acide). Chal. de form. Réduction, **2**, 410, 413.
 — (per). Acide. Constitut., **2**, 39.
 CHRYSANISIQUE (Acide). Form., **1**, 41.
 — Réduction, **1**, 235.
 CHRYSOÏDINE. Act. de SO²H². Réduction, **1**, 233.
 CIMENTS HYDRAULIQUES (Essai des), **1**, 255.
 CINCHONINE. Oxydat. par ac. chromique, **1**, 248.
 CINCHONIDINE. (Voy. HYDROCINCHONIDINE.)
 CINCHONIQUE (Acide). Form., **1**, 248.
 CINNAMIDE (*p-sulfo*). Form. Propr., **2**, 313.
 CINNAMIQUE (Acide). Act. de SO²H², **2**, 137.
 — (Essai de synth.), **2**, 47.
 — Prépar. industr. par benzylidénacétone, **2**, 400.

- (Ac. *p-sulfo*). Prépar. Propr. Sels, **2**, 314.
 — (éthyl-amido. Acide). Act. de l'alg. de Na, **1**, 343.
 — (éthylamidohydro). Acide. Form., **1**, 343.
 — (nitroso-éthylamido). Acide. Prépar., **2**, 393. — Reduct., **2**, 394.
 — (diéthylamido). Acide. Format. Propr., **2**, 393.
 — (amido). Acide. Act. de ZnCl_2 à 85° , **1**, 343.
 — (Ac. paramido). Act. de la chal., **1**, 173.
CINNAMIQUES (Acides). **1**, 346, 350.
 — (Ac. *hydroparamétadiamido*), **1**, 346.
 — (Ac. *bromamidohydro*). 346.
 — (Ac. *hydro*), 346.
 — (Ac. *bromacétamido-hydro*), 346.
 — (Ac. *paracétamidohydro*), 346.
 — (Ac. *ortho* et *métanitroparamidohydro*), 346.
 — (Ac. *bromhydro*), 347.
 — (Ac. *diazamidobromhydro*), 347.
 — (Ac. *orthonitro*). Sa transformat. en acides orthobromo et orthobromohydrocinnamiques, **1**, 347.
 — (Ac. *orthodiaz*), 347.
 — (Ac. *métanitro*). Sa transformat. en ac. metabromo et metabromhydrocinnamiques, 347. — Propr. de ces divers acides, 348.
 — (Ac. *paranitro*). Transform. en ac. parabromocinnamique.
 — (Ac. *paradiaz*). Propr. Constitut., 348; act. de BrOH , 350.
 — (Acides α et β -chloro, α et β -bromo). Constit. et form., **1**, 175, 176.
 — HALOGÉNÉS (Acides). Constit., **1**, 350.
CINNAMYLE (*méthyl o-nitro*), **1**, 607.
CINNAMYLE-ACÉTO-ACÉTATE d'éthyle. Prépar. Propr. Constit., **2**, 232.
CITRACONIQUE (Imide). Prépar. Propr., **1**, 454.
CITRACONIQUES (Amide et anilide). Form. Propr., **1**, 41, 42.
CITRATE d'ammoniaque ammoniacal. Act. sur superphosphates, **2**, 102; sur phosphates acides normaux et basiques, **2**, 103.
CITRIQUE (Acide). Act. de Cl, **1**, 637. — Propr., **1**, 671. — Distillat. sèche, **2**, 43.
CLADONIA RANGIFORMIS. Contient acides ulmique et rangiformique, **1**, 188.
COBALT (Act. de l'ozone sur les dissolut. ammoniacales de), **1**, 207. — Sulfates hydratés, **1**, 213. — Sépar. d'av. Ni, **1**, 683. et **2**, 248.
COBALTIQUES (*ammoniac*). Combin. nouvelles. Prépar. Propr. Sels. Act. des acides, **1**, 206.
 — (*heptamine*). Combinaisons. Sels, **1**, 216.
 — (*hexamine*). Combinaisons. Sels, réactions, **1**, 215, 216.
 (Combinaisons) (*octamine-roséo*). Format. Sels, réactions, **1**, 213, 215.
 — (*octamine-praséo*). Format. Sels, réactions, **1**, 213, 215.
 — (*octamine-purpuréo*). Format. Sels, réactions, **1**, 213, 215.
CODÉTHYLIN (*étho*). Act. de CHI_3 ; base ammoniée qui en dérive; produits de sa décomposit. Propr. Act. de HI, des oxydants, **1**, 247.
COKE (du pétrole). Anal., **1**, 508.
COLCHICÉINE. Form., **2**, 147; propr., 148.
 — (*apo*). Form. Propr. Act. d'HCl fumant, **2**, 147, 148.
COLCHICINE. Act. des acides étendus, **2**, 147.
 α -COLLIDINE. Action de la chlorhydrine éthylenique, **1**, 536.
COLOPHANE (Distillation de la). Carburés aromatiques qui en résultent, **1**, 540.
 — (Distillat. sèche de la). Produits formés, **2**, 149.
COMBINAISONS CHLORÉES de I, de S, de Se, de Te; mesures thermo-chim., **1**, 446.
COMÉNIQUE (*éthyl*). Acide. Prépar. Propr., **1**, 542.
 — (*bromoxybromo*). Acide et éther. Prépar. Propr., **1**, 542.
 — (*bromo*). Acide. Action de $\text{Br} + \text{H}^2\text{O}$, d'HCl, **1**, 543.
 — (*oxy*). Acide et éther, **1**, 543.
COMPRESSIBILITÉ (des éléments). Son influence sur celle des composés dans lesquels ils entrent, **1**, 511.
CONCHININE. Purific. **1**, 539.
 — (*hydro*). Sulfate. Présence dans conchicine, **1**, 539.
CONGÉLATION (Loi de). 1° Des solut. benzéniques des substances neutres; 2° des dissolvants, **1**, 512.
CONGLUTINE (De la graine de lupin). Propr. Act. de NaCl , **1**, 673.
CONHYDRINE. Formule, déshydratation, **1**, 189.
CONIGINE (*bromo*). Act. de KHO et d'H naiss., **2**, 397.
 — (*oxyvano*). (Voy. OXYCYANOCONIGINE.)
 — VÉRIT. formule, **1**, 288. — Oxydat., **1**, 245. — Form., **1**, 246.
CONIFÉRINE (Présence dans tissus liquifiés de la betterave), **2**, 96.
CONYLURÉTHANE. Prépar. Propr. oxydat. Sels, éthers, **1**, 245.

- CORALLINE (Principes cristallisés de la), **1**, 77. — Act. de MnO^+K , **1**, 78.
- CORALLINE PHTALÉINE. Act. de K^+O et d' H^+O , **1**, 77.
- CORDIÉRITE. Reproduct., **2**, 292.
- CORRECTIONS THERMOMÉTRIQUES (Tables des), **1**, 278, 279 et 283.
- COULEURS bleues, violettes. Prépar. indust., **1**, 363.
- COUMARILIQUE (Acide). Prépar. Propr. Sels, **2**, 135. — Constit., **2**, 136.
- (Acide hydro). Form. Propr. Sels, éther éthylique. Constitut., **2**, 135, 136.
- COUMARINE. Act. de BaO^+H^+ bouill., de CO^+K^+ , **2**, 133.
- Compos. dér. di et trihydroxylés, **1**, 538. — Act. de CH^+I , **1**, 360.
- COUMARINIQUE (Acide éthyl). Prépar. Sels, oxydat. Propr., **2**, 133, 134.
- (Acide méthyl). Propr., **2**, 134.
- COUMARIQUE (Acide). (Voy. acides méta, para, et parahydro-coumariques.)
- (Acide méthyl) Isomère, **2**, 133.
- (Acide éthyl). Oxydat. Form. Sels. Propr., **2**, 134.
- COUMARIQUES (ac. méthylortho). Isomér. Constit., **1**, 360.
- COUMARONE. Form. Constit. Propr., **2**, 136.
- (Dibromure de), **2**, 136.
- CRAIE (Compression de la), **2**, 53.
- CRÉATININES. Form. par act. de la cyanamide sur acides amidés, **2**, 307.
- (α -butyrique et isovalérique). Préparat., **1**, 539.
- CRÉSOL (nitro). Form., **1**, 530.
- (dinitro). Form., **1**, 665.
- CRÉSOLS (amido). Sels. Constit. Dér. acétylé, **1**, 464.
- CRÉSORCINE. Identité avec la γ -orcine, **1**, 465.
- CRÉSYLÉTHYLIQUE (dinitro). Éther, **1**, 43.
- CRÉSYLIQUE (o-éthylène). Éther. Prépar. Act. d' AzO^+H , **1**, 43.
- CRÉSYLQUES (benzyl). Éthers o et p. Prépar. Act. d' AzO^+H , **1**, 43.
- (éthyl). Éthers o et p. Prépar. Act. d' AzO^+H , **1**, 43.
- CRÉSYLOL. Act. de $\text{MnO}^+ + \text{SO}^+\text{H}^+ + \text{KBr}$, Act. de $\text{Br} + \text{I}$ en prés. d' H^+O , **1**, 466.
- m-CRÉSYLOL (isopropyl). Format., **1**, 93.
- (propyl). Prépar. Propr., **1**, 93. — Éthers. Dér. acétylés et nitrosés, **1**, 94.
- (nitroso). Prépar. Propr., **1**, 92.
- (p-nitro). Prépar. Propr., **1**, 93.
- (p-benzyl). Act. de l'ac. α -chloro-propionique, **1**, 87.
- (éthyl-trinitro). Act. d' AzH^+ . Prépar. Propr., **1**, 92.
- (isopropylméta). Prépar. Propr. Dér. nitrosé, éther méthylique, **1**, 467.
- (diisopropylméta). Prépar. Act. d' HI . Propr. Dér. acétylé, éther méthylique, **1**, 467.
- (dipropylméta). Préparat. Propr. Dér. acétylé, **1**, 468.
- CRÉSYLOLGLYCOLIQUE (Acide). Prépar. Propr. Sels, **2**, 576.
- o et p-CRÉSYLOLS. Act. de POCl^+ , **2**, 574. — Dér. nitrés, **1**, 91.
- (éthyl-dinitro o et p), **1**, 91.
- (dinitro). Constit., **1**, 92. — Dér. ortho et para. Préparat. Propr., **1**, 43.
- CRISTALLISATION (des corps à hautes pressions), **2**, 51, 54.
- CROCOITE. État naturel, **2**, 294.
- CROTONIQUE (Acide β). Act. de ClOH , **1**, 448.
- Form., **1**, 212.
- (Acide isophényl). Transform. en phénylbutyrolactone, **2**, 44.
- (α et γ dichloro). Aldéhyde. Prépar. Propr. Réduct. oxydat. Act. de Br , **2**, 467, 468.
- (Aldéh.). Act. d' AzH^+ , **2**, 97.
- (Acide phényliso). Form. Constit. Propr. Sels, **2**, 127, 128.
- (chloro). Aldéhyde. Format., **2**, 536. — Act. de Cl , constit., 537.
- (isophényl). Acide. Act. de la chal. Constit., **1**, 480.
- (Acide méthyl). Form., **2**, 244.
- CROTONYLENE. Transform. en hexaméthylbenzine **2**, 26.
- CRYPTIDINE. Synth. Sels, **1**, 609.
- CUIVRE. Sépar. d'av. Zn par H^+S , **2**, 331. — Act. sur les huiles, **2**, 352.
- (Oxyde de). Act. de la chaleur, **2**, 514.
- (Oxyde intermédiaire de). Form., **2**, 514.
- CUIVREUX (Oxyde). Vitesse de sa précipitat. dans la liq. de Fehling, **1**, 527.
- Recherche en prés. de CuO et des oxydes métalliques, **2**, 249.
- CUMÈNE. Dériv. de la colophane, **1**, 541.
- Synth. Dér. sulfoné et bromé, **1**, 348, 349.
- (pseudo). Form., **2**, 25.
- CUMÈNE SULFAMIDE (pseudo). Oxydat., **2**, 141.
- CUMIDINE (cristallisée). Prépar. Prop. Act. de CH^+I ; dér. méthylé et diméthylé; iodure quaternaire, action

- d'Ag⁺O et AgCl, et de la chaleur sur cet iode, 1, 604.
 — (*brute*). Prépar. Act. d'AzO⁺H, 1, 604.
 CUMINIQUE (Acide). Synth. Constitution, 1, 348.
 — (Ac. *diamido*). Prépar. Propr. Sels, 1, 350.
 — (Ac. *nitro*). Form., 1, 351.
 — (Ac. *azo*). Ether méthylique, 2, 72.
 CUMINOL. Dér. nitré. Constit., 1, 351.
 CUMYLIQUE (Acide). Identit. av. acide durylique, 2, 85.
 CYANACÉTIQUE (*acétyl*). Éther, 1, 262.
 CYANAMIDE (*méthylamido-α-butyro*). Form., 1, 539.
 CYANÉTHINE et bases qui en dérivent, 1, 124. — Act. d'AzO⁺H, de CH⁺I, de Br, 1, 125, 126.
 — (*méthyl*), 1, 125.
 — (*bromo*). Brom. hydr. de, 1, 126.
 CYANHYDRINES. (Voy. BENZALDÉHYDE et ACÉTONES).
 CYANHYDRIQUE (Acide). Chal. dég. par combin. av. HgO, 1, 105.
 — (*nitroso*). Acide. Form., 1, 328.
 — (Acide). Act. d'HCl, d'HBr, 2, 199.
 — Act. d'HCl et de l'alcool, 2, 208.
 — (*Sesquibromhydrate* d'acide), 2, 199.
 CYANOCONICINE. Propr. et sels. Réduction, act. de l'eau de brome, 124, 125.
 — (*éthyl*), 1, 125.
 — (*éthylène-oxyl*). Prépar. Propr., 1, 125.
 — (*méthyl-oxyl*), 1, 125.
 CYANOGENE. Sa décompos.; chal. dégagée; act. de la chal. rouge, 1, 149. — Act. des étincelles électr. et de l'arc électr., 1, 150, 152.
 — (Chlorure de). Act. sur éthers sodés, 1, 262; sur acides amidés, 1, 336, 339.
 CYANOMALONIQUE (Éther). Prépar., 1, 262.
 CYANOMÉTHINE. Prépar. Act. d'AzO⁺H, de Br; dér. *bromé* et *oxygéné*, 1, 671.
 CYANOQUINOLÉINE (*méte*). Form., 1, 139.
 CYANURE (de Hg). Chaleur de form., 1, 107.
 CYANURE DOUBLE. (de K+Ag). Chal. de format., 1, 22.
 CYANURES (*nitroso*). Form. et constit., 1, 336.
 CYANURIQUE (Acide). Form. 1, 459.
 CYMÈNE. Hydrogén., 2, 24.
 — (*o, p, m*). Form. Propr. Dér. sulfonés, 2, 319.
m — du *camphre*; dér. *sulfoné*, *chlorure* et *amide*; fus. av. K⁺O; *phé-*
not correspond., éther éthyl., 2, 320.
 CYNURÉNIQUE (Acide). Oxydat. par MnO⁺K, 2, 149.
 CYNURINE. Oxydation par MnO⁺K, 2, 149.
 CYNURIQUE (Acide). Form. Prépar., 2, 149; sels, 150.
 CYSTINE. Constit. Action de C⁺H⁺O⁺ bouill., de l'eau de baryte, dédoublement, 1, 558.
 — (*phényl*). Dériv. de l'acide phénylmercapturique. Prépar. Propr. pouv. rotat. Act. des alcalis. Constitut. Dérivé bromé, 1, 558.
 CYSTOÏNE (*bromophényl*). Dér. de la bromophénylcystine, 1, 558.

D

- DÉCARBUSNÉANILIDE. Voy. USNANILIDE.
 DÉCARBUSNÉINE. Voy. DÉCARBUSNIQUE (Acide).
 DÉCARBUSNIQUE (Acide). Prépar. Propr. Dér. *acétylés*, 1, 186-188.
 DÉMATIUM. Sa nature partic., 2, 50.
 DENSITÉS DE VAPEUR. Simplificat. de la méthode de V. Meyer, 2, 426.
 — Critique des procédés de détermin., 1, 443. — Détermin. à haute température, 1, 511.
 — Appareil nouv. pour les détermin., 2, 75.
 DÉPHOSPHORATION DU FER par le proc. Bessemer, 1, 143 et 254.
 DÉPLACEMENTS RÉCIPROQUES des acides combin. avec HgO, 1, 104-109; — des corps halogènes, 1, 58.
 DÉSINCUSTATION des chaudières, 1, 144.
 DÉTERMINATION des points de fusion et d'ébullition, 1, 196-205, 277-289.
 — des pouv. rotat. (Causes d'erreur), 1, 208.
 — des densit. de vap., 1, 443 et 511.
 DEXTRINE. Dosage dans sucre de fécule, 1, 250.
 DEXTROSE. Dos. dans sucre de fécule, 1, 250. — Oxydat. en mil. alcalin, 1, 615.
 DIACÉTONE-CHLOROFORME, 1, 157.
 DIAMANT (Combustion du), 2, 514. — (Cendres du) anal., 2, 514.
 — DU BRÉSIL. Colorat. particul., act. de la chal., 2, 514.
 DIAZOAMIDOBENZOL (*hexabromo*). Formation. Propr., 2, 89.
 — (*tribromo*). Form. Propr. 2, 90.

- DIAZOBENZOL (tribromo).** Nitrate. Prépar. Propr. Action d'HCl, HI, HBr; sulfate. Prépar. Propr., 2, 88-89. — *Chloroperbromure*. Form. Propr., 2, 89.
- DIAZOBENZOLIMIDE (tribromo).** Form., 2, 89.
- DIAZOIQUES (Dérivés),** 1, 226-235.
- DIAZORÉSORUFINE,** 1, 593.
- DIBENZYLE,** 1, 237.
- DICYANAMIDE.** Act. d'H²S en solution aq., en solut. ammon.; de Zn + HCl; sel sodique; act. d'HCl; constit., 2, 571.
- DIDYME.** Poids atom., spectre, oxyde, sels, 1, 152-155. — Sépar. d'av. lanthane, poids atom., 1, 289-291.
- DIÉTHYLAMINE (Azotate de).** Act. de la chal., 2, 539.
- (*nitroso*). Format., 2, 540.
- DIGALLIQUE (Acide).** Act. d'AzH³, de l'aniline, 1, 474.
- DIIUDROPYRROL,** 1, 127.
- DILATATION des sels isomorphes,** 1, 208.
- β-DINAPHTOL.** Prépar. Propr. Action des réactifs, 1, 481-484.
- β-DINAPHTYLÈNE (Oxyde de).** Prépar. Propr., 1, 482.
- DINAPHTYLÈNE (Amine).** Prépar. Propr. Constit. Dér. acétylé, 1, 482.
- (*phénylamine*). Prépar. Propr., réactions, sels, 1, 483.
- DIPHÉNOL,** 1, 509.
- (*perchloro*). Prép. Propr. Dér. *diméthylé*; éther *diacétique*; Format. Propr., 2, 497.
- DIPHÉNYLAMINE (benzoyl).** Action des déshydrat., base en C⁶H³Az qui en dérive, 1, 478.
- Act. des ac. formique, acétique, phtalique, etc., 2, 319.
- Act. d'ac. acétique cristallisable et de ZnCl²; base nouv. qui en résulte, 2, 240.
- (*chlorhydr.* de). Act. sur benzonitrite, 1, 478. Emploi dans anal. qualitat., 1, 95.
- (*dinitro*.) Form., 1, 664.
- (*p-diamido et diamido-tétramét.*). Form. Propr. Constit., 2, 330, 331, 333.
- DIPHÉNYL-CARBONNIQUES (Ac. o, m, p).** Format. Prépar. Ethers. Sels. Oxyd., 1, 475.
- DIPHÉNYLDIAMINE (méthényl).** Prépar. Constit., 1, 529.
- (*méthexyle*), 2, 209.
- DIPHÉNYLDIISOINDOL.** (Voy. INDOL).
- DIPHÉNYLDIISOINDOLAZOBENZOL (tribromé).** Prépar. Constit., 2, 37.
- (*dibromé*). Prép. Constit., 2, 38.
- DIPHÉNYLDIISOINDOLAZOBENZOL-SULFO-**
- NIQUE (Acide).** Prépar. Propr. Sels. Réduyt. Propr. colorantes, 2, 38.
- DIPHÉNYLDIMÉTHYLÉTHANE.** Format., 1, 175.
- DIPHÉNYLE.** Format., 1, 306 et 475.
- (*mononitrodibromo*), 1, 477.
- (*trinitrodibromo*), 1, 478.
- (*benzoylediamidodibromo*). Prépar. Propr., 1, 477.
- (*diamido-dibromo*). Prép. Propr. 447.
- (*dinitrodibromo*). Prép. Propr. 447.
- (*dibromo*). Prép. Propr. 447.
- (*dichlorodibromotétraoxy*). Form. Constit., 2, 223.
- (*perchloro*). Prépar. Action des alcalis, 2, 496.
- DIPHÉNYLÈNE (Oxyde de).** Form., 2, 95.
- DIPHÉNYLÈNE-ACÉTONE (Oxyde de).** Prépar. Propr., 2, 142.
- DIPHÉNYL-ÉTHANE.** Format., 1, 87 et 174.
- DIPHÉNYL-ÉTHANE di et tri-CARBONNIQUES (Acides).** Form. Propr., 1, 86.
- DIPHÉNYL-MÉTHANE (Métanito).** Prép. Propr., 1, 479.
- (*dinitro*). Prép. Propr., 1, 479.
- (*métamido*). Prép. Propr., 1, 479.
- DIPYRIDINE.** Prépar. Propr. Sels. Hydrate. Act. d'H, 1, 492-495.
- m-DIPYRIDYL-CARBONIQUE (Acide).** Format. Propr. Sels, 2, 500-510. — Distill. sèche. Constitut., 2, 511.
- m-DIPYRIDYLE.** Prépar. Propr. hydrogénéat., 1, 494. — Sels. Constitut. Oxydat., 1, 493. — Rendements, 1, 495. Format. Propr. Sels constit.; act. d'HI naiss., 2, 510-511.
- DISAZOIQUES (Corps).** Constit. et isomérisie, 2, 215.
- (*dérivés*). Prépar., 2, 219.
- (*combinaisons*). Proven. de la phénylène-diamine, 2, 221.
- DISSOCIATION des gaz composés,** 1, 274.
- DISSOLUTION (Nature de la),** 2, 120.
- DISSOLUTIONS des liquides; leurs chal. spécif.,** 2, 193.
- (*de l'aniline, du phénol, des alcools amylique et butylique*). Détermin. et calcul des chal. spécif., 2, 191.
- (*nature, compos., propr. des*, 2, 191.
- *sursaturées*.
- DI-TOLUIDE.** Format., 1, 494.
- DISTILLATION (Précautions à prendre dans la) pour déterminer un point d'ébullition,** 1, 288.
- DISTYRÉNIQUE (Acide).** Voy. STYRÉNIQUE (Acide).
- DISTYROL.** Voy. STYROL.
- DISULFONÉS (Acides).**
- (*ac. amidoazobenzine*).

- (*ac. diazoazobenzine*). —
- (*ac. amidoazonaphthalinebenzine*). —
- (*ac. azobenzine*). —
- Prépar. Prop. Sels, etc., 228-232.
- DOPPLÉRITE D'AUSSÉE. Anal., 1, 361.
- Sel de Ca, fus. potass., 1, 362.
- DUPLOTHIACÉTONE. Voy. ACÉTONE.
- DUROL. Oxydation, 2, 84.
- (*bromo et dibromo*). Form. Propr., 2, 85.
- DURYLIQUE (Acide). Form. Sels, 2, 85.
- (*ac. dinitro*). Form. Propr. Sels, 2, 85.

E

- EAU. Synth. compos., 1, 260.
- EAU. Décomposit. par les métalloïdes, 2, 432. — Act. sur As^+S^+ et As^+O^+ , 2, 433.
- EAUX (bicarbonatées et sulfatées). Dos. des carbonates y contenus, 1, 549.
- contenues dans puits à pétrole, dans volcans de boue, dans sources de Moscou, 1, 508.
- EMULSION (Points d'), 1, 196-203 et 277-289).
- EFFLUVE (Décompos. des corps organ. par l'), 2, 60-65.
- ÉLASTICITÉ PARFAITE des corps solides chimiquement définis, 2, 515-520.
- ÉLECTROLYSE (dans impression et teinture), 1, 620.
- des flegmes, 1, 626-634. — Rendement obtenu, 1, 634-636.
- de l'eau, de l'ac. borique, 2, 283.
- d'HCl en solut. et de l'antimoniate de potasse avec électrodes de charbon, 2, 283-284.
- d'HCl et des chlorures d'HBr, de KBr, de KCl; des sulfures de sodium et d'ammonium; de SO^+H^+ , d' AsO^+H^+ , de BoO^+H^+ , de CrO^+H^+ ; des hypochlorites, permanganates, bichromates, chlorates alcalins; de l'ac. mellique, des oxalates, formiates, acétates, du bisulfite de sodium, du pyrogallate de sodium, 2, 284-286.
- ÉLECTROLYSEUR (Nouvel), 1, 630.
- ÉMÉTIQUES (Constitut. des), 2, 98.
- ÉMULSION PHOTOGRAPHIQUE. Sa prépar., 1, 114.
- ENDUIT pour navires. Prépar., 1, 256.
- ENGRAIS (Traitement des mat. animales fibreuses pour la fabric. d'), 1, 636.
- AMMONIACAUX (Azotométrie dans les), 2, 18-21.

- ÉPIDICHLORHYDRINE. Act. des alcalis, 1, 526.
- ERGOT. Act. sur mat. albuminoïdes, 2, 26.
- ÉRYTHRITE. Act. de l'ac. formique. — Anhydride, formines, 1, 625.
- ESCULÉTINE. Analog. av. dioxycoumarine. — Dériv. mono di, tri-méthylé, 1, 358-361.
- ESCULÉTIQUE (Triméthyl). Acide. Prépar. Propr., éther, sels, réactions, oxydat., 1, 361.
- ESSENCE d'angélique, de racines. Fractions, 1, 406. — Polymérisat. par ébullit., par Na, 1, 407. — Terpènes y contenus, 1, 408. — (*Voy. TERPÈNES et β TÉRÉBANGÉLÈNE*).
- (d'angélique de semences), 1, 407.
- Terpène isomér. y contenu, 1, 408.
- ÉTAIN. Act. sur les huiles, 2, 352.
- Séparat. d'av. Sb, 1, 249. — Bisulf. biscléniure, sels doubles, 1, 517.
- ÉTHANE (*pentabromo*). Form. Propr., 2, 385.
- (*tétrabromoxyphényl*). Form. propr., 2, 385.
- (*dicrésyl*). Form. Propr. Oxydat., 1, 85.
- ÉTHÉNYLE-TRICARBONIQUE (Éther). Prép., 2, 211.
- (*allyl*). Éther et acide. Form. Propr., 2, 211.
- ÉTHÉR. Produit formé par sa combustion lente, 2, 380-381.
- ÉTHERS (*phénoliques*), 1, 91.
- (*sodes*) Act. de $CyCl$, 1, 262.
- ÉTHYLAMINE. Sulfhydrate, tension de vap., 2, 280.
- (*di*). Sulfhydrate, tens. de vap., 2, 280.
- (*oxypropyl*). Propr., 2, 307.
- ÉTHYLGRÉSYLIQUE (*dinitro*). Éther, 1, 44.
- ÉTHYLDICHLORAMINE. Act. sur *ptoluidine*, sur *aniline*, sur *hydrazobenzol*, sur *diphényl-hydrazine*, 2, 486.
- ÉTHYLE (Butyrate d'). Températ. crit., 1, 219.
- (Iodure d'). Résidu de la prépar., 1, 212.
- (Chlorure d'). Format., 2, 171.
- (Acétate d'). Format., 2, 171.
- ÉTHYLENE combin. av. H, 1, 145.
- perchloré. Chal. de for. m., 1, 447.
- PHÉNYLÉTHYLOXYLÉ. Prép. Propr., 2, 324.
- TÉTRAMÉTHYLÉ. Prépar., 2, 23.
- TÉTRANITRÉ (Bromure d'), combin. potass. Act. d' H^+S , 2, 465.
- *tribromé*. Prépar. Propr. Act. de Br. du phénate de potassium, 2, 384.
- (*bromoxyphényl*). Prépar. Propr.

— (*Dibromdoxybényl*) Form. Propr., **2**, 385.
 — (*Amidosulfocarbamate d'*). Prépar. Propr. Sels, oxydat., **2**, 43.
 — (*Bromure d'*). Act. sur sodomalonate d'éthyle, **2**, 44.
 — Cyanure d'HCl et de l'alcool, **2**, 208.
 — DISULFONATE (De). Form. **2**, 43.
 — Acide de Na. Form. **1**, 40.
 ÉTHYLIDÈNE (*Oxychlorure d'*). Prépar. Propr., **2**, 374-375.
 — (*Oxéthylalcoolate d'*). Form., **2**, 375.
 — (*Oxyméthylalcoolate d'*). Form. Propr., **2**, 375.
 — (*Oxypropylalcoolate d'*). Form. Propr., **2**, 375.
 — (*Oxyisobutylalcoolate d'*). Propr., **2**, 375.
 — (*Oxamylalcoolate d'*). Propr., **2**, 375.
 — (*Chloréthylate d'*). Prépar. Propr., dérivés, **2**, 375-376. — Act. sur méthylate de sodium, décomposition spontanée, **2**, 377.
 — DIACÉTIQUE (Acide et anhydride). Prépar. Propr., sels, **2**, 470 et 472.
 — DIMALONIQUE (Éther). Form. Propr., **2**, 471.
 — MALONIQUE (Acide et éther). Prépar. Propr., saponific., **2**, 471. — Dér. trichloré. Form. Propr., **2**, 472.
 ÉTHYLINÉ (*Glyoxal*). Prépar. Propr., réaction, **2**, 442-443.
 — (*Oxalométhyléthyl*). Prépar. Propr. réaction, **2**, 442-443.
 — (*Oxaléthyl*). Prépar. Propr., réaction, **2**, 442-442.
 — (*Oxalopropyl*). Prépar. Propr., réaction, **2**, 442-443.
 — (*Oxal*). Synth. Form. Propr., dérivés, **2**, 445-446.
 — (*Chloroxal*). Synth. Form. Propr., dérivés, **2**, 445-446.
 ÉTHYLNITRIQUE (Acide). Isomère nouv., **2**, 72.
 ÉTHYLIQUE (Alcool). Décompos. par effluve.
 EUDIOMÉTRIQUE (Nouvel appareil, **2**, 188.
 EUGÉNOL. Constit. dér. benzoylés, **1**, 298.
 — (*Benzoyl-iso*). Prépar. Propr., **1**, 300.
 — (*Benzoyl*). Prépar. Propr., oxydat., **1**, 300.
 EUPITTONIQUE (Acide). Prépar. industr., **1**, 362.
 EUXANTHINE. Form. et compos., **1**, 297.
 EUXANTHIQUE (Acide). Dédoublément. **1**, 296. — Act. de SO^*H^2 , constit. **1**, 297.
 EUXANTHONE. Form., **1**, 296.
 — (Isomère de l'). **2**, 496.

F

FARINE. Putréfaction, act. de l'ergot, **2**, 26.
 FEHLING (Liquor de). Act. du sucre interverti, **1**, 527.
 FER. Dosage par MnO^*K , **2**, 464.
 — Poids atom., **1**, 261.
 — (Peroxyde de). Prépar., Compos., **1**, 261.
 FER CHROMÉ (Détermin. de Cr. dans le), **1**, 249.
 — (Mines de) dans l'Oural. Composit. du minerai, **2**, 293.
 FERMENTATION des nitrates. **1**, 555.
 — par schizophytes, **2**, 308.
 — de la cellulose, **2**, 308.
 — panair. **2**, 309.
 FERMENT NITRIQUE, **1**, 615.
 — butyrique de la terre arable, **1**, 49-52.
 FERREUX (Sels) contenus dans eaux minérales, **2**, 24.
 FERRICYANURE (de K). Emploi dans oxydat. des nitro-toluènes, **2**, 90.
 FERRINITROSULFURE d'éthyle. Prépar., **1**, 325.
 FERRO-CYANHYDRIQUE (Acide). Form., **1**, 328.
 FERROCYNANURES de fer et d'ammoniaque. Prépar. industr., **2**, 338.
 FERRONITROSULFURE (De Na). Form., **1**, 327.
 FERS DOUX. Oxydabilité, **2**, 290.
 FIBRINE. Act. sur eau oxygénée, **1**, 552. — Oxydat. en milieu alcalin, **1**, 615.
 FISCIA PARIETINA. Act. des alc. bouillants, **1**, 188.
 FLAVALINE. Form., **2**, 238. — Constit., 239.
 FLAVANTHRACÈNE-DISULFONATE (de Na) 243. — Voy. ANTHRACÈNE-DISULFONATE (de Na).
 FLAVÉNOL. Propr. Sels dér. acétyl. oxydat. par MnO^*K , **2**, 238-239.
 FLAVOL. Prépar. Propr., dér. acétyl. et diéthylque, **1**, 244.
 FLAVOLINE. Compos. dér. nitré, propr., **2**, 238.
 — (*Amido*). Form., **2**, 238.
 FLEGMES (Electrolyse des), **1**, 626-627.
 — (de topinambours), **1**, 633.
 FLUOANISIQUE (Acide). — Voy. ANISIQUE.
 FLUOBENZOÏQUES (Acides). — Voy. BENZOÏQUES (*flu*).
 FLUOR. Prés. dans lessives de soude brute, **1**, 413.

- FLUORÈNE (*dibromo*). Oxydat. par CrO^{H}_2 , **2**, 491.
 — (*Tribromo* et *trichloro*). Prépar. Propr., **2**, 492.
 FLUORHYDRIQUE (Acide). Chal. de dissol. de l'ac. gazeux et liquide; chal. de volatilisé; chal. de dilut. de cet ac. à divers états de concentration, **2**, 54-57.
 FLUORURES (de K). Chal. de format., **2**, 265.
 — de molybdène, **1**, 295.
 FLUOSELS (de K, Cu, Zn); leur isomorphisme, **1**, 11.
 FLUOSILICATES DOUBLES. Emploi dans durcissém des calcaires, **2**, 290.
 FLUOTOLUIQUE (Acide). — Voy. TOLUIQUE (*flu*).
 FLUOXYSELS (de K, Cu, Zn); leur isomorphisme, **1**, 11.
 FONTES. Oxydabilité, **2**, 290.
 FORMAMIDE Form., **2**, 199.
 FORMAMIDES AROMATIQUES. Prépar., **1**, 523. — Composés sodés, **1**, 529.
 FORMAMIDINE (*Diphényl*). Prépar. Propr. constit., **2**, 207. — Form., **2**, 209.
 — (*Diméthyl*). Form. Propr. Constit., **2**, 209.
 FORMANILIDE. Form. et décompos. Act. d'HCl, **1**, 528.
 — Prépar. Transform. en thioformanilide, **2**, 206-207.
 — (*Ethylisothio*). Propr. Constit., **2**, 207.
 FORMATION (Chaleur de). Sa mesure pour les liquides organiques difficilement combustibles, **1**, 444.
 FORMÈNE. Mél. tonn. avec air; influence de la pres. d'Az ou de CO_2 dans ce mélange, **1**, 373.
 FORMIATE DIMÉTHYLÉTHYLIQUE. Form. Propr., **2**, 209.
 FORMIATE ORTHOTRIPHÉNYLIQUE. Form. Propr., **1**, 454.
 FORMIMIDE (*Ethyl*) Propr. chlorhydr., **2**, 208.
 FORMIQUE (Éther). Form. Propr. Constitut., **2**, 209.
 FORMIQUE (Acide). Act. sur érythrite, **1**, 625. — Sa décompos. par l'effluvo, **1**, 300. — Format., **1**, 427.
 — (*a-naphtoyl*). Acide et amide. Form. propr., **1**, 492.
 — (Acide). Éthers *o* et *p-nitrophényliques*. Prépar., **1**, 453.
 — (*o-nitrocinnamyle*). Prépar. propr. Act. des alcalis, **1**, 608.
 FORMULES CHIMIQUES MOYENNES, **1**, 1 et 2.
 FRAXINUS EXCELSIOR (Principes immédiats des feuilles du), **1**, 544.
 FUMARIQUE (Acide). Form., **2**, 472. — *Diphényl* (Acide). Prépar. Propr. **1**, 70.
 FUMARIQUES (Acides). Ac. monochloré bromé iodé. Prépar. Propr. sels, **1**, 525.
 FURFURANE (Dériv. du), **1**, 625.
 — (*Dihydro*). Form. **1**, 625.
 FUSION (Détermin. des points de), **1**, 196-206 et 277-289.

G

- GAIACOL. Dér. *dinitré*, *diamide*. Act. de Br. sur ce dér., **1**, 462.
 GAIACONIQUE (Acide). Act. d'AzO^H, d'HCl, de l'anhydr. acét., **1**, 462.
 GAIARÉTIQUE (Acide). Act. d'HCl, de l'anhydr. acétique, **1**, 462.
 GALLACÉTONINE. Prépar. propr. constitut., **1**, 74.
 GALLAMIDE. Form., **1**, 474.
 GALLANILIDE. Form., **1**, 474.
 GALLIQUE (Acide). Form., **1**, 474; act. de la soude fondante, **1**, 75.
 — (Acide). Form., **2**, 544.
 — (*Gallyl*). Acide; constit., form. propr. **2**, 544.
 GALLIUM. Sép. d'av. le rhodium, **2**, 350.
 — Séparat. d'av. Co, Rb, Fl, In, Cd, Ur, Pb, Sn, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Au, Pl, Pt, **1**, 547-549.
 GASTRIQUE (Suc). Extract. Propr. Act. des réactifs, **1**, 554.
 GAZ D'ÉCLAIRAGE. Mél. tonnant av. air, **1**, 374 et 622; épurat. par CaO , 427; instruments pour rechercher la proport. du — dans un mélange, **1**, 622. — Détermin. du sulfure total y contenu, **2**, 347.
 GAZ DES MARAIS. Mél. tonn. avec air, **1**, 373.
 GAZOMÈTRES. Différ. formes; différ. applicat., **1**, 378-384.
 GAZ PERMANENTS. Chal. spécif., **1**, 271.
 GAY-LUSSITE. Form. dans l'industrie de la soude, **1**, 409.
 GEHLÉNITE. Reproduct., **2**, 292.
 GÉLATINE. Oxydat. en milieu alcalin, **1**, 615.
 GLUCINIUM. Sels doubles. Voy. OXALATE.
 — (Hydrates de). Prépar. Propr. Act. de la chal., **1**, 514.
 GLUCOSE. Transform. en ac. sacculmique, **1**, 427; oxydat. en mil. alcalin, **1**, 615; transformat. en acide lactique, **1**, 617; prés. dans feuilles du frêne, **1**, 544.

GLUCOSIDE (*Anhydrosalicyl*). Synth., 1, 185; dér. acétylé, 1, 186.

GLUTACONIQUE (Acide). Form., 2, 122.
— (Ac. *dicarboxy*). Ether éthylique, format. 2, 122.

GLUTAMINE. Compos. Prépar., act. des alcalis, de CuO^{H} . Propr. Constit., 2, 212-213.

GLUTAMIQUE (Acide). Form. Propr. sel de Cu propr., 2, 212.

GLUTARIMIDE. Prépar. Propr. Act. de PCl^3 , 1, 159.

GLUTARIQUE (Acide). Prod. de transform., 1, 159.

— (Acide). Form., 2, 122,
— (Ether *acéto*). Constit. act. d' HCl , 2, 131.

— (β -Méthyl et β -éthyl). Acide, form. Constit., propr., 2, 471 et 472.

GLYCÉRATE (de Ca). Fermentation, 2, 308.

GLYCÉRINE (*Monobromhydrine* de la). Prépar. Propr., 2, 202.

— Conten. dans la bière. Proport. variable. 2, 345.

— Extraite des lessives du savon, 1, 685.

— (Procédé pour récupérer la), 1, 254.

GLYCÉRIQUE (*Butyl*). Acide; form. sels, 1, 448.

GLYCIDES (α et β). Act. de la triéthylamine, 1, 522.

GLYCIDIQUE (*Butyl*). Acide form. act. de H^2O , 1, 448.

GLYCOCHOLIQUE (Acide). prés. dans la bile; extract., propr., solubilité, 1, 553.

GLYCOCYAMINE (*Phényl-benzo*). Prépar. propr., 2, 148.

— (β -*naphthylbenzo*). Prépar., 2, 149.

— (*amidophénylbenzo*). Prépar., propr., 2, 149.

GLYCOCOLLE. Act. du phénylsénévol, 2, 475.

— Propr. purifié. Combin. *zincique*, 1, 170; act. sur urée, 1, 457, oxydat. en milieu alcalin, 1, 615; combin. *argentique*. Act. du chlor. de *benzoyle* (Voy. ac. *HIPPURYL-AMIDO-ACÉTIQUE*); prépar., propr., sels, amides, act. des acides des alcalis, 1, 170-172.

— (*Xylyl*). Prépar., propr., 2, 140.

— (*Métacrésyl*). Form., sels éther éthylique, amide, 2, 155-156.

GLYCOCOLLE ÉTHYLIQUE (Chlorhydrate du). Form. propr., 2, 213.

GLYCOCOLLIMIQUE (*Anhydride*). Format. propr., 2, 213.

GLYCOCOLLIQUE (Ether *orthocrésyl*). Prépar. propr., 2, 140.

GLYCOL (*di-isopropyl*). Prépar. dér.

diacétylé, oxydat. act. de SO^{H} étendu, d' HI fumant, 2, 469; acide qui en dérive, sels, 2, 469-470.

GLYCOL NOUVEAU. Provenant de l'act. de CHCl^3 sur β -*naphtol*; constit. éthers. act. des acides. 1, 534.

— TRIMÉTHYLÉNIQUE. Format., 1, 448.

GLYCOLATE de soude bibasique; prépar. chal. de dissolut. et de form., 2, 104-106.

GLYCOLATES (Chal. de form.), 2, 31.

— Chal. de form., formes cristall., 1, 310-315.

— *Neutres, acides, basiques*.

— *Alcalins*, act. de H^2O , 1, 401-401; chal. de form., 1, 602-604.

GLYCOLINE. Transform. en acide glycolique, préparat., 2, 57-60.

GLYCOLIQUE (Acide). Sels, prépar., purifié., forme cristalline, 1, 310; chal. de dissolut., 1, 311. — Chal. de dilution, 1, 402.

GLYCURONIQUES (*Acides et anhydride*). Form., purifié., forme cristall., éthers, réactions, pouv. rotat., 1, 296.

GLYOXAL. Act. de l'aldéhyde en prés. d' AzH^3 , 1, 464. (Voy. *PAROXAL-MÉTHYLINÉ*; act. de l'aldéh. propion. Voy. *PAROXALÉTHYLINÉ*).

GLYOXALINE. Constit., 1, 461. — Homologues, 1, 464.

— Constit. propr. dér., 2, 445-447.

— (*ethyl*). Prépar. propr.

— (*méthyl*). Form. propr., 2, 445 et 446.

— (*tribrométhyl*). Form. propr., 446.

— (*méthylethyl*). Form. propr., 2, 446.

— (*benzyl*). Form. Propr., 2, 446.

— (*para*). Form. Propr. Constit., 2, 447.

— (*paraméthyl*). Form. Propr. Constit., 2, 447.

— (*paréthyl*). Form. Propr. Constit., 2, 447.

GLYOXALINES, 2, 444-447.

GLYOXALISOANYLINE. Prépar. Propr., 2, 444.

GLYOXALISOBUTYLINÉ. Prépar. Propr., 2, 114.

GLYOXALISO-*GENANTHYLINÉ*. Préparat., Propr., 2, 444.

GLYOXIME. Form. Constit. Propr., 2, 233-234.

— (*monochloro*). Form. Propr. Constit., 2, 205.

— (*diphényl*). Prépar. Constit. Propr. réactions, 2, 508.

GLYOXYLIQUE (Acide *diéthyl*). Format., 2, 199; amide et éther. Form. 2, 208.

GRAISSES VÉGÉTALES. Prés. d'ac. gras libres, **1**, 675.
 GRENAT SPESSARTINE. Reproduct, **2**, 292.
 GRÉS. Anal., **1**, 509.
 GRËNHARTINE, **2**, 322.
 GUANIDINE (Carbonate de). Action de l'acétyl-urée, **2**, 42.
 GUANIDINES (*m-trinitrotriphényl*). Form. Propr., **1**, 669.
 — (*m-nitrotriphényl*). Form. Propr., **1**, 669.
 GUANO de foie et de poisson; prépar. indust., **1**, 256.
 GUANYL-URÉE. Form., **2**, 572.
 GUANYL-THIO-URÉE. Form. Constit., **2**, 571.
 GYSE (Hydrates de). Tensions de dissoc., **2**, 49.

H

HALOGÈNES (Corps). Act. sur mat. organ. en prés. de $\text{Cr}^{\text{O}}\text{O}^{\text{K}}^{\text{2}}$, **2**, 167-173.
 HALOÏDES (Sels). Etats isomériques, **1**, 17-21; sels d'Ag, chal. de dissol. dans CyK doubles décomposit., **1**, 18-21.
 HAMATHIONIQUE (Acide). Dér. de l'ac. euxanthique, **1**, 297.
 HAUSSMANNITE. Reproduct., **2**, 292 et 298.
 HÉMATÉINE. Prépar. Propr. Act. d'HI, **2**, 243.
 — Prépar. Propr. Compos. Act. de $\text{SO}_4^{\text{H}}\text{d'HCl}$, **1**, 610 (Voy. Isohémateine).
 HÉMATINE. Emploi en alcalimétrie, **2**, 422.
 HÉMATOXYLINE. Prépar. Propr. Oxydat. Dér. acétylé, **2**, 242-243; distill. sèche, **2**, 244.
 HÉMELLITHOL. Dér. tribromé; prépar. Propr., **1**, 130; dér. sulfamidé. Prop. **1**, 130.
 HÉPTÈNE. Dér. de la colophane, **1**, 540.
 HÉPTYLÈNE. Format., **2**, 23.
 HÉPTYLIQUE (Oxy). Acide; sels. Transf. en lactone, **2**, 124.
 HÉPTYLIQUES (Acide et alcool). Form., **1**, 669.
 HEXÉNYLIQUE (Glycérine). Préparat. éthers, act. d'HI, **2**, 40.
 HEXYLAMINE. Format., **2**, 205; trans-form. en nitrile, **2**, 206.

— (hexylsulfocarbamate d'). Format. Propr., **2**, 206.
 HEXYLE (Caproate d'). Form., **2**, 40.
 — (*formiate* d'). Prépar. Propr., **2**, 206.
 — (*benzoate* d'). Form. Propr., **2**, 206.
 — (*chlorure* d'). Form. Propr. **2**, 206.
 — (*formiate* d'). Prépar. Propr., **2**, 206.
 — (*benzoate* d'). Form. Propr., **2**, 206.
 — (*chlorure* d'). Form. Propr., **2**, 206.
 HEXYLÈNE. Act. de l'ac. hypochlorique, **1**, 39.
 — Dér. de la colophane, **1**, 541.
 HEXYLIQUE (Alcool). Form. **1**, 39.
 — (Acide). Form. **1**, 669.
 — Dér. de la méthyléthylacroléine, **2**, 39; éthers, prod. d'oxydat., 40.
 — (*alcool primaire normal*). Format. Propr. Dériv., **2**, 205-206.
 HEXYLSÉNÉVOL. Prépar. Propr. Act. d' AzH^{2} alcool, **2**, 206.
 HEXYLSULFO-URÉE (Mono). Formation. Propr., **2**, 206.
 HIPPIRIQUE (Acide). Purif., **1**, 169; form., **1**, 172.
 HIPPIRYL-AMIDO-ACÉTIQUE (Acide), **1**, 170.
 HIPPIRYLURÉE. Préparat. Propr., **2**, 214.
 HOMOGAFÉIQUE (Ac. diméthyl). Prép. éther méthyllique, **1**, 300.
 — (ac. diméthylhydro), **1**, 301.
 HOMOCINCHONIDINE, **1**, 189.
 HOMOFÉRULIQUE (Acide). Prépar. Propr., sels, éthers, réactions, **1**, 299-302.
 — (ac. propio). Prépar. Propr., sels, éthers, réactions, **1**, 299-302.
 — (ac. hydro). Prépar. Propr., sels, éthers, réactions, **2**, 299-302.
 — (ac. méthyl). Prépar. Propr., sels, éthers, réactions, **1**, 299-302.
 — (ac. méthylhydro). Prépar. Propr., sels, éthers, réactions, **1**, 299-302.
 HOUILLES (Chal. de combust. et emploi pour chauffer les chaudières à vapeur), **2**, 257-265.
 HUILE d'éclairage (faite avec carbure des diff. pétroles), **2**, 27.
 HUILES Act. des métaux; essai, **2**, 352.
 — étherées, **1**, 495.
 — de coton, réaction pour y décèler l'huile d'olives, **1**, 252.
 — d'érechthé; terpènes y contenus, **1**, 495.
 — d'erygéron canadiense; terpène y contenu, **1**, 495.

- *de marjolaine*; terpène et comp. oxygénés y contenus, **1**, 495.
- *d'olives* (Voy. HUILE DE COTON).
- HUMUS (Composit. de l'), **2**, 74.
- HYDANTOINE (*Méthyl*). Form., **1**, 337, **2**, 338.
- HYDRATES se formant par pression et détente, **1**, 512.
- (de chlore). (Voy. CHLORE).
- SALINS. Leur dissociation, **2**, 99.
- HYDRAZINE (de la quinoléine). Form. Propr., **2**, 458.
- (*ortho-crésyl*). Prépar. Propr., sels, **1**, 81.
- (*acéthone-phényl*). Prépar. Prop., **2**, 203.
- (*méthylbenzoyle-phényl*). Prépar. Propr., **2**, 203.
- (*méthylbenzoyle-diméthyl*). Prépar. Propr., **2**, 203.
- (*phényl*). Combin. avec l'œnanthol et avec le chloral, **2**, 203.
- HYDRAZINE-BENZOÏQUES (Acides). Voy. BENZOÏQUE.
- HYDROCARBOSTYRILE. Act. de C^4H^1 en prés. de KHO , **1**, 343; constit., **1**, 344; dér. *paramidé*, **1**, 346.
- HYDROCINCHONIDINE. Préparat., sels, dér. acétylé; base amorphe, pouv. rotat., **2**, 189-192.
- HYDROCINNAMIQUE (Acide). (Voy. CINNAMIQUE).
- (*nitroséthylamido*) acide. Prépar. Propr., **2**, 494.
- (*éthylhydrazine*). Prépar. Propr. chlorhydrate, **2**, 495.
- HYDROGENATION (Avant électrolyse). Procédé, rendements, **2**, 633.
- HYDROGÈNE. Mélange tonnant avec O, avec air, avec Cl, **2**, 374; act. sur Pt ou Pd en prés. d'air et d'eau, **2**, 417.
- (*peroxyde d'*) Form., **2**, 447.
- NAISSANT. Infl. sur pouv. oxydant d'O, **2**, 437; réact. en prés. d'O, **1**, 439.
- HYDROQUINONE. Format., **2**, 45.
- Prépar. dér. *mono* et *disulfonés*, sels. Propr., **2**, 324-326.
- act. de PCl^3 , **2**, 477.
- (*chlorodiacétyl*). Format. Propr., réactions, **2**, 477-478.
- (*chloro*). Act. de $C^4H^3O.Cl$, **2**, 477.
- (*di-isobutyl*). Prépar. Propr., **1**, 76.
- (*di* et *tétrachloro-di-isobutyl*, **1**, 76.
- (*dibromo-di-isobutyl*), **1**, 76.
- (*di* et *trinitro-di-isobutyl*), **1**, 77.
- (act. de l'aniline de la *p* et de l'otoluidine, de la naphtylamine, **3**, 163; form., 164 et 185.
- (*Oxy*). Prépar. Propr., **1**, 228-229.
- HYDROQUINONE-DI-SULFONIQUE (Acide. Propr. réact., **1**, 659.
- HYDROQUINONE-DISULFONATE (de K). Form. Propr., **1**, 659.
- HYDROXAMIQUE (*dibenz*). Acide. Format., **1**, 448.
- HYDROXYLAMINE. Act. sur ac. lévulinique, phénylglyoxylique, cyanure de benzoyle; **1**, 447-448; sur benzoyle-carbinol, **2**, 448.
- act. sur oxyde de mésityle, sur phorone, sur allylacétone, sur subérone; sur le camphre, **1**, 404; sur le chloral, **1**, 204. Format., **1**, 45.
- (*benzyl*) chlorhydrate de, act. de l. **2**, 47; constit., **1**, 84.
- (*benzoyléthylbenz*). Prépar., Propr., **1**, 395.
- (*benzoyléthylanisyl*). Préparation. Propr. act. d'HCl, **1**, 395. Distillat. sèche, **1**, 396.
- (*aniséthylbenzo*). Préparat. Propr., **2**, p. 396.
- (*éthyl*). Act. du chlorure d'anisyle sur le chlorhydrate, **1**, 396.
- Prépar., **1**, 322; *Chlorhydr.*, **1**, 323; toxicité, **1**, 323-324; form., **1**, 450.
- (*sulfate*), **1**, 452.
- Act. sur les acétones, **1**, 623 et 531; sur les aldéhydes, **1**, 554.
- (*éthylidène*) chlorhydr., **1**, 452.
- HYDROSORBIQUE (Acide). Transform. en caprolactone, **1**, 44.
- HYDROTOLUQUINONE (*tribromo*), **1**, 466.
- HYDRURES de platine; chal. de format., **1**, 110.
- HYPO-AZOTEUX (Acide). Nouv. mode de prépar., **1**, 31. Composit., **1**, 401; chal. de format., **1**, 403; chal. de neutralisation, **1**, 404.
- HYPOAZOTITES. Act. de la chaleur, des oxydants. Chal. de form., **2**, 401-405.
- HYPOCHLORIQUE (Acide). Densité de vap., **1**, 32; act. sur l'hexylène, **1**, 39.
- HYPOCHLORITES. Leur effet en teinture, **1**, 620.
- HYPO-IODITE (de Na). Prépar. et propr., **1**, 66.
- HYPOSULFITE DE SOUDE. Fabricat., **2**, 399.
- HYPOSULFITES. Act. de MnO^4K , **2**, 466.
- ALCOOLIQUE. Prépar. Propr., **2**, 152.
- ALCALINS. Tempér. de décompos., **2**, 413; chal. de dissol., **2**, 414.

IMABENZILE. Form. Propr., **2**, 487.
IMIDES (Des acides bibasiq.). Constit., **1**, 651, 654.
IMPRESSION (Electrolyse dans l'), **1**, 620.
INCRUSTATIONS (Moyen contre les), **1**, 144.
INDIGO. Prépar. Rendement, **1**, 607; Form., **1**, 608 et 304.
INDOL. **1**, 191.
 — synth., **1**, 350.
 — (*Iso*) Form. Constit. Propr. Analog. Dens. de vap., poids moléculaire, **2**, 180.
 — (*diphényldi-iso*). Form. Prépar. Constit. Propr. Sels, **2**, 34-36; mat. color. azoïques qui en dérivent **2**, 37-38.
INDOPHÉNINE. Form., **1**, 603.
INDULINE. Fabricat., **1**, 365.
INOSITE (Des feuilles du frêne) **1**, 544.
INVERSION. (Voy. *Saccharose*.)
IODACRYLIQUE (Acide). Form., **1**, 457.
IODE. Combin. chlorées, **1**, 446.
IODHYDRIQUE (Acide). Résidu de sa prépar., **1**, 213.
IODOFORME. Act. de l'isobutylate de Na, **2**, 191. Recherche dans liquide de l'organisme, **1**, 253.
IODURE (de K). Act. sur tribromophloroglucine, **2**, 506.
 — Act. de $\text{Cr}^{\text{O}}\text{K}^{\text{2}}$, **2**, 197.
 — **MERCURIQUE** (Compression de), **2**, 53. — *de plomb*; sa dissolution dans KI, **1**, 28.
 — De Hg; variétés jaune et rouge; chal. dég. par métamorphisme réciproque de ces 2 var., **1**, 17.
IODURES DOUBLES (d'Ag + K). Chal. de format., **1**, 24.
 — (de Pb + K), **1**, 28; chal. de format., **1**, 29-31.
IRIDIUM (*Osmiures d'*). Reproduct., **1**, 520.
 — (Sels d'). *Sulfate, oxyde*, réaction **2**, 299.
ISATINE. Format., act. des alcal., **2**, 567.
 — Ethers; act. d' $(\text{AzH}^{\text{4}})^{\text{2}}\text{S}$, **1**, 300; dér. *acétylé, mono et dibromé*, **1**, 301-304; act. sur $\text{C}^{\text{6}}\text{H}^{\text{6}}$ en prés. de $\text{SO}^{\text{2}}\text{H}^{\text{2}}$, **1**, 603.
ISATIQUE (Acide). Ethers Constit., **1**, 301; dér. *dibromé*, **1**, 303.
ISATO-ÉTHYL-OXIME. Prépar. Propr. Act. de Zn en poudre, **2**, 566.

— (*éthyl*). Prépar. Propr. Réactions, **2**, 567.
 — (*dibromo*). Prépar. Propr. Réactions, **2**, 567.
 — (*dibrométhyl*). Prépar. Propr. Réactions, **2**, 567.
ISATOÏDE. Dér. *méthylé, bromométhylé, bromacétylé, isobutylbromé*; prépar. propr., **1**, 302.
ISATOXIME. Format. Combin. argentique; act. de $\text{C}^{\text{6}}\text{H}^{\text{6}}\text{I}$ sur cette combin., **2**, 566; act. des alcal., 567.
 — (*Dibromo*). Prépar. Propr., **2**, 567.
ISÉTHIONIQUE (Acide phénylamido). Form. Propr., **2**, 43.
ISOADIPIQUE (Acide). Form., **1**, 126.
ISO-AMYLATE (de Na). Act. de CO en prés. d'acétate de Na, **2**, 377, 379.
ISOBRESILÉINE. **1**, 612.
ISOBUTANE (*dinitro*), **1**, 681.
ISOBUTYLATE (de Na). Act. sur CHI^{3} , **2**, 191.
ISOBUTYLÈNE. Form., **1**, 235.
ISOBUTYLIQUE (Aldéh.). Act. de KHO, **2**, 468.
ISOBUTYLPHÉNYLÉTHYLIQUE (Éther), **1**, 236.
ISOBUTYRIQUE (Acide), **1**, 681.
 — (*Acétional-oxy*). Acide; form., **1**, 157.
 — (*Acétone-oxy*). Acide form., **1**, 157. (*α -Anilido*) *nitrile, amide, acide*; prépar., propr., réact., sels, **1**, 357.
ISOCOLINE. Form. Constit., **2**, 42.
ISOCROTONIQUE (Acide). (Voy. β -crotonique.)
ISOCUMIDINIQUE (Acide). Prépar., **1**, 129.
ISODINAPHTYLE. Form., **1**, 195.
ISODURÉROL. Prépar. Propr., **1**, 128.
ISODUROL. Prépar. Propr. Dér. *dibromé, dinitré, sulfoné*; oxydat., **1**, 127.
 — *Sulfamide*, **1**, 128.
ISODURYLIQUES (Acides α , β , γ). Prépar. Constit. Sels, oxydat., **1**, 128.
ISO-EUGÉROL; dér. benzoylé, constit., **1**, 300.
ISOMÉMATÉINE. Form. Propr. Colorantes; Réactions colorées, chlorhydrine, bromhydrine, **1**, 611.
ISOMÉRIE PHYSIQUE (Cas d'), **1**, 479.
ISOMORPHES (Sels), leur dilatat., **1**, 208.
ISOMORPHISME (de masse). Modifio. dans l'énoncé de la loi de l'isomorphisme, **1**, 10.
 — (*de constitution*), **1**, 10-14.
 — (*chimique et physique*), **1**, 12.
ISONICOTINE Synth. Prépar. propr. Sels, act. de CHI^{3} , **1**, 494.
ISONICOTINIQUE (Acide). Form., **1**, 493.

- ISONITROSÉS (Corps). Constit., 1, 451; form. constit., 2, 84.
- ISO-GENANTHYLATE de méthyle, d'éthyle, de Na, de Ca. Form. Propr., 2, 378.
- ISO-GENANTHYLIQUE (Acide). Propr. Sels. Ethers, 2, 378.
- (Acide oxéthényl). Form. Propr., 2, 378.
- α -ISOORCINE. Identité av. dioxytoluène (1, 2, 4), 1, 469.
- ISOPHTALIQUE (Acide). Form., 1, 475; 2, 311.
- ISOPHOSPHINES aromatiques. Form. Propr. Constit., 1, 220-222.
- ISOPROPANE (Dinitro), 1, 681.
- ISOPROPYLE (Bromure d'). Form., 2, 25.
- Act. d'AlBr³ en prés. de C⁶H⁶, 1, 348.
- (Iodure d') Act. de Cl, 1, 349.
- ISOPROPYL-SULFONÉ (Acide). Format., 2, 70.
- ISOVALÉRIQUE (Acide). Act. d'AzO²H; dér. nitré; sa constit., act. de Sn + HCl; dér. amidé, propr., 1, 680.
- β -Acide. Form., 1, 680.
- ISOVANILLINE. Prépar. Propr. Constit. Act. d'HCl, 1, 330.
- ITACONIQUE (Acide). Nouvel isomère. Form. Propr., 2, 44.
- ITACONIQUES (Amide et anilide). Form. Propr. 1, 41.
- ITAMALIQUE (Acide). Form. Sels, 2, 125-126.
- (Acide phénylomo). Sels, 2, 131.
- K**
- KAIRINE, 2, 455-456.
- KAIROCOLLE, 2, 457.
- KAIROLINE. Propr. Physiolog., 2, 460.
- KEROSÈNE. Proven. du pétrole de Bakou, 2, 27.
- L**
- LACTIQUE (Acide). Son oxydat. dans l'organisme, dans des cas de diabète et de leucocythémie. Absence dans l'urine normale et pathologique, 1, 616-618.
- (Phénylbromo). Acide. Form. Act. d'HCl, 1, 350.
- (Phénylchloro). Acide. Act. d'HCl, d'HBr, 1, 350.
- LACTONE (Butyro). Form. Propr. Act. de la chaleur, 2, 44-45, 128.
- (Phénylbutyro). Form. Propr. Act. de la chaleur, 2, 44-45.
- (Capro). Form. Propr. Act. de la chaleur, 2, 41-45.
- (Isocapro). Form. Propr. Act. de la chaleur, 2, 44, 45.
- (γ -Diéthylbutyro), 1, 40.
- (Capro) symétrique. Prépar. Propr. Constit., 2, 123.
- (α et β -Méthylvaléro ou octo). Prépar. Propr. Constit., 2, 123.
- (α -Éthylvaléro). ou hepta) Prépar. Propr., 2, 124.
- (α -Éthyl- β -Méthylvaléro). Prépar. Propr., 2, 124.
- des acides allyle-malonique, diallyle-malonique, diallylacétique, 2, 125.
- (Delta). De l'ac. caproïque normal. Form. Propr. 131-132.
- LACTONES (Act. de H²O), 2, 44.
- (Delta). Constit., 2, 123-131-132.
- ISOMÉRIQUES. Form. Act. de la chal., 2, 44.
- LACTONIQUE (Acide Kéto). Prépar. Propr. Constit. Sels, 124-125.
- (Acide phényl). Constit., 2, 127.
- (Anhydride). Form., 1, 203.
- (Carbocapro). Acide, prépar., propr.; dibromure. Sels. Act. de BaO²H², 2, 211-212.
- LAIT (Caséine du). (Voy. CASÉINE.)
- LAIT CONSERVÉ (Altérat. du), 1, 557.
- LAITIERS PHOSPHOREUX (Utilisation des), 1, 143.
- LANTHANE. Poids atom., oxydes, sulfate, azotate, 1, 151. — Sépar. d'av. le didyme, 1, 289.
- LAPACHIQUE (Acide). Act. [de Ph + H], 1, 183.
- Extraction. Sels. Act. de Br., dér. diacétylé, oxydat., réduct. Const., 2, 320-322.
- LAPACHONE. Format. Propr. Constit., 2, 322.
- LASEROL. Form. Propr., 2, 244-245.
- LASERPITINE. Prépar. Propr., dér. acétylé, nitré, bromé. Act. des acides, de KHO, 2, 244-245.
- LAURIER (Graisse de). Acide palmitique y contenu, 1, 675.
- LECANORA ATRA (contient de l'ac. usnique), 1, 188.
- LÉCITHINE. Oxydat. en milieu alcalin, 1, 615.
- LECLANCHÉ (Pile), 1, 650.
- LÉDON (Camphre de). Prépar. Compos. Dens. de vapeur, 1, 486.
- LÉGUMINE. Act. de NaCl. Propr., 1, 643.

LÉPIDINE (*Amido-phényle*). Identit. av. flavaniline, **2**, 239.
 LÉPIDINE-CARBONIQUE (Acide). Format. Propr. Sels, **2**, 239.
 LEUCANILINE (*Acétyltétraméthyl*). Form. oxydat., **2**, 387.
 — (*Tétraméthylpara*). Propr., **2**, 387.
 LEUCAZONE. Form., **1**, 451; dér. éthylié, sulfate. Combin. baryt. et argentine, **1**, 452.
 LEUCINE. Product. par altér. de la caséine du lait, **1**, 557; oxydat. en milieu alcalin, **1**, 615.
 — Act. du phénylsénévol, **2**, 475.
 LEVANT (Coques du). Ac. stéarique y contenu, **1**, 675.
 LÉVULINIQUE (Acide). Act. de l'hydroxylamine, **2**, 447.
 LIQUEURS TITRÉES (Dilatat. par la chaleur des), **2**, 250.
 LIQUIDES (à leur point d'ébull.). Leurs constantes de capillarité, **1**, 444.
 — ORGANIQUES. Difficilement combustibles. Moyen de déterminer leur chal. de format., **1**, 444-445.
 — FERMENTÉS. Appareil continu pour leur distillat., **1**, 142.
 LITHINE (Chlorure de). Décompos. par CO², **1**, 291.
 — (*Hydrate de*). Act. de Cl, **1**, 292.
 LITHIUM (Phosphates de), **1**, 63.
 LOPHINE. Constit., **1**, 463.
 LUPIN (*Plantes du genre*). Extract. du principe toxique y contenu, **2**, 339.
 β-LUTIDINE. Form., **2**, 219. Act. de l'ac. monochloracét., **2**, 537.
 LUTIDINE synth., **1**, 342.
 LUTIDINE-CARBONIQUE (*phényl*). Ether, **2**, 573.
 — (*Furfuryl*). Ether, **2**, 573.
 LUTIDIQUE (*Hydrophényl. dicarbo*). Acide; form. éther, **2**, 572.
 — (*Hydrofurfuryldicarbo*). Acide. Form. Ether, **1**, 572.

M

MAGNÉSIMUM (Chlorure anhydre de). Synth. opérées avec ce corps, **1**, 93.
 — (Carbonate de). Act. des solutions sur sels de potassium, **2**, 50.
 — (Bicarbonate de). Décompos. partiel., **2**, 50.
 — (Emploi comme agent réducteur). **2**, 373.
 MALACHITE (Vert). Format., **2**, 198.
 MALÉIQUE (*Diphényl*). Acide, **1**, 70.
 MALIQUE (Acide) des feuilles du frêne, **1**, 544.

MALONIQUE (Acide). Act. de la paral-déhyde, **2**, 470. — De l'aldehy. propionique, de l'ac. dichloracétique, **2**, 472.
 — (Acide brométhyl). Form., **2**, 43.
 — (Ether). Act. du chloral, **2**, 472.
 — (Nitroso). Acide. Constit., **2**, 214, Form., **2**, 248.
 — (*Benzylnitroso*). Acide. Constit., **2**, 214.
 — (*Benzal*). Éther et acide prépar. propr. sels, **2**, 483-484.
 — (*Benzyle*) acide. Form. propr. sels, **2**, 484.
 — (*Ethoxybenzyl*) acide. Form. propr., sels, **2**, 484.
 — (*Ethyl*) acide. Act. de l'aldehy. benzoïque en prés. d'HCl, **2**, 484.
 — (Ether *sodo*). Act. de CyCl, **1**, 262.
 — Act. de C²H³Br², **2**, 44. — Act. de CHCl³, **2**, 121.
 MALTOSE. Dos. dans sucre de fécule, **1**, 250.
 MANGANÈSE. Prés. dans zinc du commerce. Moyen d'en déceler des traces dans la cendrée de zinc et les calamines, **2**, 420.
 — (Sulfite de). Sulfites doubles. Compos. propr., **2**, 298.
 — (Péroxyde de). Prépar. Compos., **1**, 261.
 MANNITE. Fermentat., **2**, 308.
 — Présence dans l'ananas, **2**, 65.
 — des feuilles du frêne, **1**, 544.
 MARCS DE SOUDE (Régénérat. du soufre des), **2**, 75-81.
 MASSE CONSISTANTE de corne. Prépar. industr., **1**, 364.
 MASSE EXPLOSIVE. Prépar., **1**, 364.
 MATIÈRES ASTRINGENTES des vins. Leur dos., **1**, 550.
 MÉCONAMIQUE (*mono*), acide. Prépar. Propr., **1**, 542.
 MÉCONIQUE (Acide). Éthers mono, di, triéthyliques. Prépar. et propr., **1**, 541.
 — (*Ethyl*) acide. Prépar. Propr. Sels, **1**, 542.
 MEIONITE. Reproduct., **2**, 292.
 MÉLANGES GAZEUX EXPLOSIFS, **1**, 2, 268, 369, 573.
 — LIQUIDES. Chal. spécif., **2**, 192. — Nature et propr., **2**, 194.
 — de toluène avec xylène nitrobenzine, aniline, etc. Détermin. et calcul des chal. spécif., **2**, 192.
 — SALINS (Chal. de dissolut. des), **2**, 74-75.
 MÉLANURÉNIQUE (Acide). Ident. avec acide dicyanodiamidocarbonique, **2**, 365.
 MÉLASSES. Extract. du sucre y contenu, **2**, 28-34 et 112-120.

- MÉLILITE.** Reproduct., **2**, 292.
MÉLILOTIQUE (Acide *éthyl*). Form. Sels Constit., **2**, 134.
MELLIQUE (Acide). Form., **2**, 286.
 — (Ac. *pyro*). Form. Compos., **2**, 286.
 — (Ac. *hydropyro*). Form. Compos., **2**, 285.
MELLOGÈNE. Format., **1**, 508.
MEMBRANES (Passage des liqueurs alcool. à trav. les), **1**, 7 à 10, 393 à 397.
MÉNISPERMINE. Est constituée par de l'ac. stéarique, **1**, 675.
MERCAPTAN (*Oxyphényl*). Prépar. propr. constit., **2**, 220-227.
MERCAPTURIQUE (*Phényl*) acide. Prépar. compos. propr. Act. des acides bouill., dériv. bromé, **1**, 558.
MERCURE (Oxydes de). Prépar. et compos., **1**, 261. — (Volatilisation du), **1**, 284. — (Pureté du), **1**, 285.
MERCURE-DIPHÉNYLE. Prépar., **1**, 608.
MERCURE-ÉTHYLE Act. sur sulf. d'arséphenyle, **1**, 220.
MERCURIQUES (Sels). Act. sur allylène, **1**, 595.
MÉSACONIQUES (*Amide* et *anilide*). Form. Propr., **1**, 41.
MÉSITYLE (Oxyde de). Format., **1**, 523.
 — (Sulfure de). Form., **2**, 69.
MÉSITYLÈNE (Préparat. du), **2**, 266.
 — Act. de Cl et de Br sur les vapeurs, **2**, 110.
 — (*Dichloro*). Form. Act. de H²O., **2**, 110.
 — (*Bibromo*). Form., **2**, 110.
 — (*Di* et *tribromo*), **1**, 660.
 — (*Dinitrobromo*), **1**, 660.
 — Act. du chlor. de benzyle en prés. d'Al³Cl³, **1**, 529.
 — dans pétrole du Caucase, **2**, 186.
 — (*Trichloro*). Form., **2**, 186.
 — (*Chlorures* et *bromures* de). Propr., réactions, **2**, 315.
 — (Act. de Br sur le), **2**, 316.
 — (*Benzoyle*). Prépar. Propr., **2**, 314.
 — (*Benzyle*). Prépar. propr., **1**, 529.
MESITYLÉNIQUE (Glycol). Prépar. propr., éthers, **2**, 110-112.
MESITYLÉNIQUE (Ac. *mono* et *di-bromo*) isomér. avec ac. *bromoxyl-ique*, **1**, 659.
MÉSYLOXIME. Form. Propr., **2**, 204.
MÉTACOUARIQUE (Acide). Prépar. Propr., **1**, 334.
 — (Ac. *acéto*), **1**, 334.
 — (Ac. *hydro*), **1**, 335.
 — (Ac. *méthyl*), **1**, 335.
 — (Ac. *hydrométhyl*), **1**, 335.
MÉTALLOIDES (Poids atom. des), **1**, 567-569.
MÉTAPHOSPHATE de Ca. Format., **1**, 15.
MÉTASTANNIQUE (Acide). Compos., **1**, 261.
MÉTASULFITES. Prépar. propr. chal. de format. hydrates, transform., **2**, 416-420.
MÉTATUNGSTATES. Classif. de Scheibler, **1**, 11. — Leur isomorphisme, **1**, 12.
MÉTAUX (Poids atom. des), **1**, 567-569.
 — (Vaporisation des) dans le vide, **1**, 512.
 — (Poids spécif. des). Variations dues à la compression, **2**, 516.
 — (Déplacements réciproques des), **2**, 71.
 — LIBRES (Compression des), **1**, 52.
MÉTHANE. Form., **1**, 212.
 — (*Bromodinitro*) POTASSIQUE. Form. compos., **2**, 549.
MÉTHENYLDIPHÉNYLDIAMINE, **1**, 529.
MÉTHYLATION des phénols, **2**, 106.
MÉTHYLBENZOYLE - ANILIDE. Prépar., act. de KHO. Sels, dér. acétyl, benzoyl, nitrosé. Act. d'AzO²H et d'AzO²H, **1**, 676-679.
 — (*Mono* et *dinitranilide*). Prépar. propr. dér. nitrosé, **1**, 678. Act. des oxydants, des réducteurs, **1**, 679.
 — (*Bromé*). Prépar., **1**, 672. Act. sur phénols, éther phénylique., dér. *p-nitré* de cet éther prépar. propr., **1**, 673. — Act. sur aniline, **1**, 676. et **2**, p. 34.
 — (Nitré). Isomérisé, dér. *ortho*. Prépar. Propr., **1**, 331.
 — (*O-amido*). Form. sels dér. acétyl, **1**, 332. — Form., **1**, 349. — Prépar., **1**, 342. — Propr., sels dér. acétyl, **1**, 343.
MÉTHYLE (Formiate de). Décomp. par effluve, **2**, 64.
 — (*Chloroxy carbonate* de). Prépar., **1**, 447.
MÉTHYLÈNE (Iodure de). Format., **2**, 191.
 — (*Oxy*). Act. des hydracides, **2**, 193.
MÉTHYLIQUE (Alcool). Décomp. par effluve, **2**, 60.
MÉTHYLIQUE (Alcool) formé dans distill. sèche de la colophane, **2**, 149.
MÉTHYL-NITROLIQUE (Acide). Prépar., **1**, 451.
MÉTHYL-SULFONÉ (Acide). Form., **2**, 70.
MÉTOXYBENZOÏQUE (Acide). Dér. nouv. **1**, 473. — Form., **1**, 474.
 — (Aldéhyde). Format. prépar. constit. propr. Act. de l'anhydr. acétique, nitration, **1**, 333-335.
MINÉRALES (Substances combustibles). Compos., **2**, 350.
MOLYBDATE (d'AzH³). Réduct. par H, par Zn, **1**, 250.

MOLYBDÈNE, dos., **1**, 250. — Fluorures et oxyfluorures, prépar., compos., **1**, 295-296.

MOLYBDIQUE (*Nitro*). Réactif; prépar. au maxim. de concentration, **2**, 423.

MOLYBDIQUES (*Acide et combin.*). Réduct., **1**, 250. — *Hydrate*. Form., **1**, 520.

MORPHINE. Bases qui en dérivent. Act. des iodur. alcooliques, **1**, 246-248.

— Oxydat. Act. de K^2O , **2**, 501-502) MORTIERS HYDRAULIQUES (Essai des). **1**, 255.

MOUSSE de platine (Absorption des gaz par la), **1**, 109.

MOUTARDE (Analyse de la), **2**, 253-254.

MUCOBROMIQUES (*Acide et éther*). Act. d' AzO^3K , d' AzO^3Na . Nouvel ac. azoté, sels. Act. de KHO, de Br, **1**, 157-159.

MUSCADE (Beurre de). Ac. stéarique et myristique y contenus, **1**, 675.

MYRISTIQUES (Aldéhyde et acide). Isoméris, constit., **1**, 670.

— acide. Prés. dans graisses végétales, **1**, 675.

N

α -NAPHTALIDE (*benzo*). Dér. *p* et *o* nitrés; prépar. et propr. **1**, 177.

NAPHTALINE. Act. de $CHCl^3$ en prés. d' Al^3Cl^3 , **1**, 179. — Act. d' Al^3Cl^3 , **1**, 195. — Points d'ébull. sous diff. pressions atmosphériques, **1**, 281; — Mél. avec ac. stéarique, points de solidific. de ces mélanges, **1**, 533.

— (*hydrures de*). Dér. sulfonés, **1**, 195.

— (*diamido*). Form. Sels constit., **1**, 230.

— (*hexahydro*). Prépar. dér. disulf. Act. de br., **1**, 485.

— (*dihydrobromo*). Form., **1**, 485.

— constit. des dér. de la série α de la), **1**, 481.

— (α -*tétranitro*). Prépar., **2**, 486; const., **2**, 491.

— (α et β -*bromodinitro*). Act. d' AzO^3H sur dér., α , **1**, 486 et 488. — Oxydat., **1**, 489; — constit., **1**, 491.

— (α et β -*bromotétranitro*). Oxydat. constit. du dérivé α , **1**, 189.

— (*diméthyl*). Prépar. Propr. Picrate, **1**, 182.

— (*mono et dibromo*). Prépar. Propr. Act. d' AzO^3H , **1**, 182.

— (*amyl*) symétrique. Prépar. Propr. picrate, **1**, 182.

— (α , β , *i-dichloro*). Act. de Cl. Propr. Oxydat, **1**, 180.

— (*monobromo*). Act. d' Ay^3OH , **1**, 486 et 489.

— β -*dichloro*, **1**, 63.

— β -*chloro*. Constit., **1**, 63.

NAPHTALINE (*amyl*). Prépar., **2**, 322 et 514.

— (α -*méthyl*). Dér. de l'ac. α -naphtylacétique. Propr., **2**, 573.

— (*arséno*). Form. Propr. Act. de Cl, de S , d' AzO^3H , de la chal., **1**, 219.

— (*dihydro*). Form. Propr., **2**, 317.

NAPHTALINES (α et β -*benzyl*). Prépar. Propr. oxydat. Constit., **2**, 163-166.

NAPHTALIQUE (*Benzyl- β*) (éther). Act. d' AzO^3H et prépar., **1**, 43.

— (β -*éthyl*) éther; prépar. act. d' AzO^3H , **1**, 43.

NAPHTALIQUES (α et β -*méthyl*) éthers. Act. d' AzO^3H . Propr. Prépar., **1**, 43.

α -NAPHTOÏQUE (Acide). Dérivés, **2**, 317.

— Form., **1**, 492.

— (acide *dihydro*). Synth. Propr., **2**, 316.

α -NAPHTOL (β -*nitroso*) (éther benzylique), **1**, 179.

— (*benzényl- β -amido*). Form., **1**, 178.

— (*tétranitro*). Prépar. Propr. Sels, **1**, 487. — Oxydat., **1**, 490.

— (*nitroso*). Act. de l'aniline, **1**, 489.

— Synth., **1**, 480. — Picrate, **1**, 491.

— Form. et constit., **1**, 485.

β -NAPHTOL (α -*nitroso*) (éther benzylique), **1**, 178.

— Dér. *di* et *trisulfonés*, **2**, 316.

— (*Benzényl- α -amido*). Form., **1**, 179.

— Act. de $Ph Br^3$, **1**, 181. — Picrate, **1**, 491. — Act. de $CHCl^3$, **1**, 534.

— (*monobromo*). Dér. acétylé et nitrosé, **1**, 182.

NAPHTOL (*dibromo*). Act. sur les amines, **2**, 245.

NAPHTOLATE (*nitroso*) de benzyle. Prépar., **2**, 392.

α et β -NAPHTOLS. Act. de $POCl^3$, **2**, 574.

NAPHTOLS. Rech. dans liquides de l'organisme, **1**, 253.

— Transform. en amines, **1**, 364.

— (*nitro*). Constit., **1**, 176. — Analog. av. nitrophénols, **1**, 178.

NAPHTONITRILES. Form., **2**, 574.

α -NAPHTOQUINOLÈNE. Prépar. Propr. Sels oxydat. Constit., **2**, 554-556.

β -NAPHTO-QUINOLÈNE. Prépar. Propr. Sels. Act. de ClI^3I , oxydat., **2**, 550-553. — Constit., 553.

- α -NAPHTHOQUINOLÉINE-QUINONE. Prépar. Propr. Réaction, **2**, 554-555.
- α -NAPHTHOQUINONE. Transformat. en hydroquinone, **1**, 185.
- (éthylanilide de l'), **1**, 184. — Act. de l'éthylphénylamine, **1**, 185.
- NAPHTHOQUINONE (α -oxy). Action de la phénylhydrazine, **2**, 481.
- β -NAPHTHOQUINONE. Dérivé par oxydation de l' α -amido- β -naphтол, **1**, 179.
- β -NAPHTHOQUINONE-PHÉNYLHYDRAZINE. Prépar. Propr. Réaction, **2**, 481.
- NAPHTHOQUINONE (oxy). Form., **1**, 484.
- NAPHTHOQUINONE-NITROSANILIDE (*chloro*). Prépar., Propr., **2**, 489.
- β -NAPHTHOQUINOTOLUIDE. Ethers méthyl, éthyl, isopropylique. Act. de $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^2$, d' HCl , d' AzO^2H . — Oxydat. par AzO^2H . — Dér. nitrosé, son oxydat., **1**, 484-486.
- α -NAPHTOYLE (Cyanure d'). Préparat. Propr. Act. de H^2O bouill. des acides, des alcalis, **1**, 491-492.
- α -NAPHTOYL-FORMAMIDE. Propr., **2**, 317.
- NAPHTOYLFORMIQUE (Acide). Prépar. Propr. Act. des réducteurs, **1**, 492, **2**, 317.
- Voy. FORMIQUE.
- α -NAPHTYL-ACÉTAMIDE. Prépar. Propr., **2**, 317.
- α -NAPHTYL-ACÉTIQUE (Acide). Format. Propr., **2**, 317. — Nitrile. Format. Propr., **318**.
- NAPHTYLAMINES (*trinitro*), **1**, 44.
- α et β -NAPHTYL-DISULFUREUX (Acides). Propr., **1**, 63.
- (*chlorures mono et di-nitrés* des acides). Propr., **1**, 63. — Sels, **1**, 64.
- (amide), **1**, 64.
- α -NAPHTYLÉTHÉNYL-DIPHÉNYLDIAMINE. Prépar., Propr., **2**, 318.
- α -NAPHTYL-MÉTHÉNYL-DIPHÉNYLDIAMINE, **2**, 318.
- α et β -NAPHTYLPHÉNYLAMINES (*tétranitro*). (Voy. PHÉNYLAMINES).
- α -NAPHTYLE-SULFUREUX (Acide*chloro*). Form. *chlorure*. Act. de PCl^3 , **1**, 62.
- (acide *bromo*). Prépar., **1**, 63.
- NICKEL. Sépar. d'av. Co, **1**, 683, **2**, 248.
- NICOTIANIQUE (acide). Constit., **2**, 553.
- NICOTINE (Sels de). Pou. rotat., **1**, 609.
- NICOTIDINE. Prépar. Propr., physiол., **2**, 511.
- NITRAMIDE (*diméthyl*). Prépar. Propr., **2**, 542.
- NITRANILINES. Act. sur les quinones, **1**, 163.
- Act. sur quinone, **2**, 478.
- α -NITRANTHRAQUINONE-SULFONÉ (Acide). Act. de SO^2H^2 . Conc. **2**, 492.
- NITRATE (d'ARGENT). Solut. alcalino-ammoniacale de ce sel comme réactif de l'aldéhyd. formique. Prépar. de cette solution, **1**, 38.
- NITRATES (Fermentation des), **1**, 555.
- NITRÉTHANE. Act. des alcalis en prés. d' H naiss., **2**, 72.
- NITRILES. Transform. en imides, **2**, 208-210.
- NITRIQUE (Acide). Act. sur acides gras contenant le groupe isopropyle, **1**, 679-682.
- (*ferment*) variat. de ses propr. par culture artific. **1**, 614. — Trois états sous lesquels il existe, **1**, 615.
- NITRITE (de K). Act. sur ac. mucobromique, **1**, 137.
- NITRITES produits dans la fermentation des nitrates, **1**, 556.
- o*-NITROCINNAMYLE-ACÉTOACÉTATE d'éthyle. Prépar. Propr., **2**, 230-231.
- NITROCINNAMYLE-ACÉTONE. Préparat. Propr., **2**, 231.
- NITROCINNAMYLE (*méthylortho*). Form. **231**.
- NITRODIMÉTHYLAMINE. Voy. NITRAMIDE (*diméthyl*).
- NITROL. Form., **2**, 72.
- NITROPROPANE SECONDAIRE. Act. des alcalis en prés. d' H naiss., **2**, 72.
- NITROPRUSSIATES. Constit. Act. de la chal., des alcalis, de la chaux sodée, de H^2S , **1**, 327. — Form., **1**, 328.
- NITROSANTHRONES (*mononitrées*). Form et constit., **1**, 240.
- NITROSAMINE (de la quinoléine). Format., **2**, 458.
- NITROSÉS (Corps). Leur constit., **1**, 449-451.
- NITROSO-ACÉTONES. Voy. ACÉTONES.
- NITROSO-AZOÉTHANE (Voy. AC. AZAUROLIQUE).
- NOIR (de platine). Prépar., **1**, 111. — Changem. d'état, **1**, 111.
- NOROPIANATE (*méthyl*) de K. Compos. **1**, 330.
- NOROPIANIQUE (*méthyl*) Acide; form., **1**, 330.
- NUPHARINE. Prépar. Propr. Compos., **1**, 544.
- NUPHAR LUTEUM, **1**, 543.
- NUPHARPHLOBAPHÈNE, **1**, 544.
- NUPHARTANNIQUE (Acide), **1**, 544
- NYPHÆA ALBA, **1**, 543.
- NYPHÆACÉES, **1**, 543-544.
- NYPHÆAPHLOBAPHÈNE, **1**, 544.
- NYPHÆATANNIQUES (Acides), **1**, 544.
- NYPHÆINE (*tanno*), **1**, 544.

O

- OCTÈNE. Dér. de la colophane, **1**, 540.
 OCTYLAMINE. Form. **2**, 397.
 OCTYLATES (oxy). Form. **2**, 124.
 OCTYLE (*diiso*). Prépar. Propr. Constit. **2**, 186.
 OENANTHOL. Act. de KHO, de $ZnCl^2$.
 — Produits de condensation; aldéhyde nouvelle — Propr., réduction, alcool qui en dérive, ses éthers, ses propr. **2**, 200-202.
 — (Act. de la phénylhydrazine sur l'), **2**, 203.
 — (Prod. de condensation, act. de potasse alcool., de $ZnCl^2$, **1**, 669. — de H naissant, **1**, 670.
 OENANTHOLANILINE. Prépar. Propr. **2**, 225.
 OENANTHOLXYLIDINE. Prépar. Propr., **2**, 225.
 OENANTHOLNAPHTYLAMINE. Prépar. Propr. **2**, 225.
 OENANTHYLATE (d'AzH³). Action de la chaleur, **2**, 205.
 OMBELLIFÈRENE. Compos. Propr. dériv. méthylé, **1**, 358 et 360.
 OMBELLIQUE (*diméthyl*). Acide. Prépar. Propr. **1**, 360. — Éther méthylique, **1**, 359. — Sels, réact. oxydat. **1**, 360.
 ONDE EXPLOSIVE, **2**, 353-362. — Sa vitesse pour diff. mélanges gazeux, **2**, 356-359.
 OPIANIDE (*tri*). Form. Propr. Compos. **2**, 242.
 OPIANIQUE (Acide). Dérivés, **2**, 542; act. d'HCl, **1**, 330.
 — (ac. bromo et nitro). Form. **2**, 242.
 OR (sels d'). Act. des réducteurs, **2**, p. 162.
 — Combin. de l'), **2**, 368-372).
 — (chlorure d'), *chlorhydrate*. Act. de l'acétate de manganèse, **2**, 368-369, **2**, 242. Compos. **2**, 430.
 — (protoxyde d'). Hydrate. Préparat. Propr. **2**, 369.
 ORACÉTÈNE. Prépar. Propr. **1**, 71.
 ORACÉTOPHÉNONE. Prépar. Propr. **1**, 71.
 ORGINE. Act. de l'éther acétyl-acétique, **1**, 73; — de Na^2O fond. **2**, 71. — d'AzO³K et de l'azotate de toluidine, **1**, 162. — Constit. **2**, 468-472. — (Voy. DIOXYTOLUÈNES.)
 — (*di-benzoyl*), **1**, 72.
 ORGINE- γ (Propr. identité av. crésorcine, **1**, 464.
 ORGINE-AZOTOLUIDINE. Prépar. Propr., **1**, 162.
 OSMIURES (Voy. IRIDIUM).
 OUTREMERS. Leur classifc. suiv. leur richesse en SiO^2 , **1**, 33.
 OXALATE (de K). Act. sur $HgCl^2$, **1**, 108.
 — (de Hg). Act. de KBr, **1**, 109.
 — basique de glucinium et de potassium. Prépar. Propr., **2**, 373.
 — d'ammoniaque. Act. sur phosphates primitifs et rétrogradés, **2**, 102.
 OXALINES (Voy. ETNYLINES et PROPYLINES), **2**, 442-447.
 OXALIQUE (Acide). Chal. dég. par combin. av. HgO , **1**, 105. — Act. sur $HgCl^2$, **1**, 106. — Son déplacement par H_2Cy form. **1**, 496.
 OXALIQUES (dérivés) de la *m* nitroparatoluidine et du *m* paradiamidotoluène, **1**, 461. — (Voy. TOLUIDINE et TOLUÈNE).
 OXAMIDE. Act. de Cl, **1**, 63.
 — (*diméthyl*). Act. d'AzO³H anhydre, **2**, 540.
 — (*dinitrodiméthyl*). Form. **2**, 540. Compos. Propr., **2**, 541.
 OXINDOL. Constit. éther éthylique, **2**, 565.
 — (*nitroso*). Voy. ISATOXIME.
 — Dér. amidé et bromamidé, **1**, 353.
 OXOCTÉNOL. Constit. **2**, 448.
 γ -OXYBUTYRIQUE (Acide). Préparat. Propr. sels de K et de Ca, **1**, 68.
 OXYBENZOÏQUES. Acides.
 — (*diméthylpara*). Préparat. Propr. sels, **1**, 652.
 — (*allyl. o, m, p*). Prépar. Propr. éthers méthyl. et éthylique. **1**, 476.
 OXYBROMURES (de Zn). Prépar. Prop. **1**, 400.
 OXYCARBOSTYRILES. Form. Propr. **1**, 341. — Dériv. γ Propr. sels, **1**, 342. — Dériv. α et β , **1**, 344. — Dér. γ -chloroéthylque), **1**, 345.
 OXY-CAMPRE (Voy. CAMPRE).
 OXYCHLORURES (de Zn), **1**, 401.
 OXYCORALTIQUE (Sels d'). **1**, 206.
 OXYCYANOCONIGINE. Form. **2**, 125. — Act. de Br et K^2O , **1**, 126.
 OXYDABILITÉ RELATIVE des fontes, aciers et fers doux. **1**, 200.
 OXYDATION (physiologique). Oxydat. de l'ac. urique en prés. d'O libre. **1**, 615-618.
 OXYDATIONS INTRAORGANIKES dans diabète, dans organisme sain, **1**, 616. — Dans leucocythémie, oxyd. de la benzine, des ac. citrique et lactique, **1**, 617.
 OXYDES MÉTALLIQUES. Compos. variable, **1**, 621.
 — TERREUX (Compression des), **1**, 53.

— (de la série $C_nH^{2n+2}O$), 1, 22-23.
 OXYDE de *pseudobutylène*. Propr., réactions, 1, 23.
 — de *butylène symétrique*. Propr., réactions, 1, 23.
 — d'*éthylène triméthylé*. Propr., réactions, 1, 23.
 — d'*isopropyle-éthylène*. Propr., réactions, 1, 23.
 — de *méthyle-éthylène-éthylène*. Propr., réactions, 1, 23.
 — de *méthyle-propyle-éthylène*. Propr., réactions, 1, 23.
 — d'*éthylène tétraméthylé*. Propr., réactions, 1, 23.
 OXYFLUORURES (de molybdène), 1, 295.
 OXYGÈNE (Près. de Cl dans l'), 1, 345.
 — Liquéfact., 1, 279.
 — Extraction de l'air, 1, 96.
 — (actif ou atomique), 1, 616.
 — libre ou moléculaire. Action en milieu alcal. sur matières sucrées et albuminoïdes, sur ac. urique. — Lenteur de cette action, 1, 615.
 — (Pouvoir oxydant de l'). Excitat. par H naiss., 2, 437.
 — (rendu actif par le palladium), 2, 438.
 — (action de l') sur CO en prés. du pallad. hydrogéné, 2, 438.
 OXYGÈNES (Eau). Electrolyse, 2, 146-149. — Son act. sur la fibrine, 2, 552.
 OXYISOBUTYRIQUE (Acide). Préparat. Propr., 2, 157.
 α -OXY-ISOPHTALIQUE (Acide). Format. Propr., 1, 474. — Act. de Fe^2Cl^6 , de SO^4H^2 , de Br., 1, 475.
 — (aldéhydes α et β). Prépar. Propr., 1, 165.
 OXYMÉTHYLÈNE. Son dosage, 1, 38.
 OXYMIDE (Groupe). Existence dans corps dits nitrosés, 1, 450.
 OXYQUINOLÉINES (o et m). Préparat. Propr., sels, 1, 138.
 α -OXYQUINOPHÉNOL. Format. Propr. Act. de PCl^4 , 1, 345.
 OXYSTYROL. Format. 1, 174.
 OXYSULFOCARBAMATE (d'ammoniaque). Form. par COS et AzH^3 , 1, 145. — Isomérisé, 1, 146.
 OXYSULFURE (de carbone). Transform. en urée ordin. et sulfo-urée, 1, 145.
 OXYTÉTROLIQUE (Acide). Identité av. ac. quinonhydrodi-carbonique, 1, 45.
 OXYTHIACÉTONE (Voy. acétone).

P

PALLADIUM. Act. de CO et d'H en prés. d'air et d'eau, 1, 447.
 — (hydrogéné). Act. d'O; act. sur CO, 1, 210. — Act. sur CO en prés. d'O, 2, 438.
 PALMITIQUE (Acide). Prés. dans graisses végétales, 1, 675.
 PAPAVERINE. Oxydat. Act. de K^2O , des réducteurs. d'HCl. Réact. colorées, 2, 501.
 PAPIER. (Voy. PATE.)
 PARABANIQUE (méthyl). Acide. Form., 2, 380.
 PARACONIQUE (Acide). Prépar. Propr. Constit. Transform. en itamates, sels, 2, 126.
 — (Acide *phényl*) Form. Prop. Prépar. Sels, 2, 127, 129, 130.
 — (Acide *phényl homo*). Form. Prop. Constit., sels, 2, 130, 131.
 PARACOUARIQUE (Acide). Form. Act. d'H, 1, 348.
 PARAFFINE. Prépar. industr., 1, 256.
 PARAFFINES NORMALES. Form., 2, 442.
 PARAHYDRO-COUARIQUE (Acide). Form., 1, 348.
 PARALDÉHYDE. Act. sur acide malonique, 2, 470.
 PARAXANTHINE dans urine normale. Prépar. Propr. Combin. avec alcalis. Act. de l'ac. picrique, du nitr. d'arg., etc., 2, 460, 462.
 PAROXALÉTHYLÈNE. Form., 1, 464.
 PAROXALOMÉTHYLÈNE. Form. Propr. Sels. Act. de Br., 1, 464.
 PAROXYBENZOIQUE (Acide). Form., 1, 77, 472.
 PARVOLINE. Synth. Propr. Sels, oxydat., 2, 500, 501.
 PATE A PAPIER. Fabricat., 1, 683.
 PENTANE, Form., 2, 27.
 PENTATHIONIQUE (Acide). Sa non-existence, 1, 64.
 PERBROMURES (de K et de Ba). Chal. de format., 1, 60.
 PERIODURES (Recherches sur les), 2, 545, 547.
 PERMANGANATE (de K). Emploi dans dosage du fer, 2, 464. — Act. sur composés. du soufre, 2, 466.
 PEPTONE. Proven. des mat. albuminoïdes, 2, 22 — Transform. en mat. albumin. Propr. optiques, 22.
 — Form. Propr., réaction. Constit., prés. dans urines pathologiques, 2, 462, 464.

- PEPTONES. Format. et prod. d'hydrat. **1**, 557. — Oxydat. en milieu alcalin, **1**, 615.
- PÉTROLE. (Appareil pour déterminer le point d'inflammation du), **2**, 251.
- (du Caucase). Act. de Cl sur carbures C^xH^y et contenus, **2**, 24. — Prés. du mésitylène, **2**, 186.
- (de Pensylvanie). Compos. Points d'ébullit. et densités, **2**, 26, 28 et 189.
- (de Bakou). Compos. Points d'ébull. et densit., **2**, 26, 28 et 189.
- (Chal. spéc. et chal. de vaporisat. des corps contenus dans le), **2**, 73.
- (Carbures en $C^{10}H^{10}$, $C^{11}H^{12}$, $C^{12}H^{14}$ contenus dans le), **2**, 190).
- PHÉNACÉTÉINE. Prépar. Prop. **1**, 71.
- PHÉNANTHRAQUINONE. Act. de la phénylhydrazine, **2**, 481.
- PHÉNANTHRENE. Format., **1**, 247.
- PHÉNANTHRENE-QUINACÉTONE. Const., **2**, 145.
- PHÉNANTHRENE-QUINONE. Act. d' AzH^2 et de l'éther acétylacétique, **2**, 145. — Act. de PCl^3 et PCl^5 , **2**, 147.
- (dichloro). Form. Propr., **2**, 148.
- PHÉNANTHRENE - QUINIMIDACÉTONE. Constit., **2**, 145.
- PHÉNANTHRIDINE (méthyl). Format., Propr. Constit., **1**, 531.
- PHÉNANTHROLINE (oxy). Prépar. Prop. Sels, **2**, 341.
- (méta). Form., **2**, 341.
- (pseudo). Prépar. Propr. Sels, réactions, oxydat. **2**, 507, 509.
- PHÉNANTHROXYLÈNE - ACÉTYLACÉTIQUE (Ether). Form., **2**, 145.
- β -PHÉNANTHROXYLÈNE - ISOCROTONIQUE (Ether). **2**, 146.
- PHÉNATE (de Na). Act. de S, **2**, 226.
- PHÉNÉTIDINE (diméthyl). Constit. Dér. nitrosé, **1**, 668.
- PHÉNOL. Act. de $POCl^3$, **2**, 574.
- Act. de $CHCl^3$ sur solut. alcaline, **1**, 454. — Act. de MnO^2H^2 , **1**, 500.
- Form. dans l'organisme, **1**, 616.
- Dér. tribromé, **1**, 475. — Dériv. nitrés, **1**, 661, 664.
- γ , ϵ , δ — (dinitro). Act. d' AzO^2H , **2**, 662.
- β et γ — (trinitro). Sels. Combin. av. naphthaline. Action d' AzH^2 . Propr. Constit., 661, 663.
- β — (dinitro-amido). Prépar. Propr., **1**, 662.
- α — (dinitro). Form., **1**, 664.
- (parazo). Prépar. Propr., **2**, 222.
- (propyl). Form. Propr., **2**, 87.
- (dibromodiaz). Form. Propr., **2**, 88.
- (anhydrobenzamido). Préparat., Propr. Constit., **2**, 391.
- (benzamido). Form. Propr. Constit., **2**, 392.
- (pentachloro). Prépar. Act. de Cl. Format., **2**, 507.
- (p-dinitrobro). Prépar. Ether, **1**, 217.
- (benzoyl). Prépar. Propr., **1**, 72.
- (azo-p-sulfoxybenzo). Format., **1**, 227.
- (benzyl). Act. de l'ac. α -chloropropionique, **1**, 87.
- (isoamyl). Ether éthyl. Dér. nitré et amidé, **1**, 236.
- (isobutyl). Form., **1**, 93. — Act. de SO^2H^2 , **1**, 235.
- PHÉNOL-AZO-MÉTAMIDOBENZOL. Prépar. Propr., **2**, 221.
- PHÉNOL-AZO-AMIDOBENZOL. Préparat. Propr. Act. du phénol en solut. alcaline, **2**, 222.
- PHÉNOL - DISULFONATE (paradiaz). (de K). Act. d' H^2O chaude, **1**, 659.
- PHÉNOL - DISULFONIQUE (paramido). Acide. Prépar. Propr. Sels. Action d' AzO^2H , **1**, 658.
- PHÉNOLS. Transform. en nitriles et acides carbonés, **2**, 327.
- Combin. avec amines, **2**, 451.
- (Méthylation des), **2**, 106.
- (amido). Act. du cyanate et du sulfocyanate de K, **2**, 91.
- (nitro). Ethers éthyléniques, **2**, 92, 93.
- PHÉNOQUINONE (dichloroxyl-dichlorodibromo). Form. Constit. Propr., **2**, 228.
- PHÉNYLACÉTIQUE (paracyanamido). Acide. Form. Propr., **1**, 339.
- (paramido). Acide. Act. de $CyCl$, **1**, 339.
- (para-uramido). Acide. Form. et propr., **1**, 339.
- (paramidométanitrométabromo). Acide. Prépar., Propr. Constit., **1**, 352. — Dér. diazoïque; propr. de ce dérivé, **1**, 353.
- (paramétadiamidométabromo). Ac. Prépar., **1**, 353.
- (métanitroparamido). Prépar. hydrogéné, **1**, 353.
- (paramétadiamido). Acide. Constit. Propr., **2**, 353.
- (orthonitroparamido). Acide. Réduction, **1**, 353.
- (o-iodo). Acide. Format. Propr. Sels, **2**, 310.
- (Ac. diméthylphényl). Form. Prop. Constit., **2**, 316.
- (isonitroso). Acide. Form. Propr. Sels, **2**, 448.
- (oxy). Acide. Format., **2**, 385.
- PHÉNYLACÉTYLÈNE (orthoamido). Act. de SO^2H^2 , **1**, 342.

- PHÉNYLALLYLE BROMÉ (Oxyde de). Prépar. Propr., 2, 324.
- PHÉNYLAMINE (γ -dinitrocrésyl). Form., Propr., 1, 655.
- (éthyl). Act. sur α -naphto-quinone, 1, 185.
- PHÉNYLAMINES (α et β -tétranitronaph-tyl). Prépar. Propr., 1, 487.
- PHÉNYLAMMONIUM (triméthyl) (tri et penta-iodure de). Prépar. Propr., 2, 545.
- (triéthyl) (tri et penta-iodure de). Prépar. Propr., 2, 545, 546.
- PHÉNYLANILIDACÉTIQUE (Acide). Prépar. Act. des acides, de Br. de S fondu, 1, 355.
- (Amide). Form. Propr., 1, 355.
- (Nitrile). Prépar. Propr., 1, 354. — Dér. dibromé, 355.
- PHÉNYLBENZOCÉATINE. Form., 1, 339.
- PHÉNYLBROMACÉTATE (d'éthyle). Action de Na, 1, 69.
- PHÉNYLCACODYLE. Form. Propr. Réaction, 1, 219.
- PHÉNYL-CHLOROFORME. Act. sur zinc-éthyle, 2, 85.
- PHÉNYLE (dioxy). Bisulfure. Prépar., Propr. Sels, 2, 326.
- PHÉNYLÈNE (Veri de diméthyl). Prépar. Propr., 2, 332.
- PHÉNYLÈNE-DIAMINE (Dér. azo et diazoïques de la), 2, 221.
- p*-PHÉNYLÈNE-DIAMINE. Form., 1, 227.
- PHÉNYLÈNE - DIAMINE (disformyl *m*). Prépar. Propr., 1, 528.
- PHÉNYLÈNE - DIAMINES isomériques. Différ. dans réactions, 2, 156.
- (disulfocyanates des). Prépar. Act. de la chal., 2, 156.
- (Cyanates des trois). Propr., 2, 326.
- m* et *p*-PHÉNYLÈNE-DIAMINES. Dériv. des ac. diamido-benzoïques, 1, 490.
- (isomériques). Act. de l'ac. para-diazobenzine-sulfoné, 1, 231, 233.
- PHÉNYLÈNE-DISULFONIQUE (Acide tétra-bromhydrato). Oxydation par $MnO \cdot K$, 1, 655.
- PHÉNYLÈNE-DI-URÉES (*o* et *p*). Form. Propr., 2, 326.
- PHÉNYLÉTHYLE CHLORÉ (Oxyde de). Prépar. Propr., 2, 323.
- PHÉNYLÉTHYLIQUE (isonitroso). Alcool. Form. Propr., 2, 449.
- PHÉNYLGLYCOLIQUES (métoxy). Acide et nitrile ortho. Préparat. Propr., 1, 166.
- PHÉNYLGLYOXYLIQUE (Acide). Act. de l'hydroxylamine, 2, 448.
- PHÉNYLHYDRAZINE (Sulfo-urées de la). Act. de l'ac. sulfocyanique, 1, 78.
- PHÉNYLIQUE (Éther éthylène di-*o*-amido). Prépar. Sels. Dér. diacétylé, 2, 92.
- (Éther éthylène di *p*-amido).
- (Éther éthylène di *m*-amido). Prépar. Sels, 2, 93.
- (Éther salicyloéthylène-*o*-nitro). Form. Propr., 2, 94.
- (Éther oxyéthylène-*o*-amido). Form. Propr., 2, 94.
- (Éther salicylo éthylène-*p*-nitro). Form., 2, 94.
- (benzyl), Ether. Prépar. Action d' $AzO \cdot H$, 1, 43.
- PHÉNYLIQUES (nitro). Éthers. (Voy. ac. FORMIQUE TRIBASIQUE.)
- PHÉNYL-LACTIQUE (Acide nitro- β). Form., 1, 607.
- (Alcool *o*-nitro). Prépar. Propr. Constit., 1, 607.
- PHÉNYL-LACTYLE (méthyl-*o*-nitro- β). Form. Propr. Réact., 1, 607.
- méthyl-*o*-nitro- β). Prépar. Propr. Act. d' H^2O bouill., de l'anhydr. acétique, 1, 606, 608.
- PHÉNYLPROPARGYLE (Oxyde de). Form. Propr., 2, 324.
- PHÉNYLPROPIOLIQUE (Acide). Form., 2, 47.
- (Acide *o*-amido). Dér., 1, 340.
- (nitro). Acide. Réduct., 1, 340.
- PHÉNYLPROPIONIQUE (Acide). Form., 2, 48.
- (Ac. dibromo). Act. de KHO alcool., 1, 174.
- PHÉNYL- α -PROPIONIQUE (benzyl-*p*-méthyl-oxyl). Acide. Prépar. Propr. Sels, 1, 87.
- (benzyloxy). Acide. Prépar. Propr., 1, 88.
- α -PHÉNYLPYRIDINE. Prépar. Propr. Sels. Constit., oxydat., 2, 557.
- β -PHÉNYLPYRIDINE. Prépar. Propr. Sels, oxydat., 2, 554.
- α -PHÉNYLPYRIDINE-ACÉTONE. Form., 2, 557. — Propr. Sels, 558.
- α -PHÉNYLPYRIDINE - DICARBONIQUE (Acide). Prépar. Sels. Constit. Act. de la chal., act. de Br, 2, 555, 556.
- (dibromo). Acide. Prépar. Propr. Réactions, 2, 556.
- β -PHÉNYLPYRIDINE *mono* et *di* carbonés (Acides). Prépar. Propr. Sels. Constit., 2, 551, 553. — Distillat. sèche, 2, 554.
- PHÉNYLSÉNÉVOL (métanito). Dériv. nitre, 2, 321; prop., 327.
- Act. sur alanine, glycoalle, leucine, 2, 475.
- PHÉNYLSULFARSÉNIATE (de Na). Form. et propr., 1, 220.
- PHÉNYLSULFONIQUES (Acides), 1, 655, 656.

- (Ac. *dibromamido*). Isomérisie, oxydat. et constit., **1**, 655.
- (Ac. *dibromorthoamido*). Sel de K, **2**, 656.
- PHÉNYLSULFOSEMICARBAZIDE. Form. Sels. Combin. argentique. Dériv. acétylé, benzoylé, monobromé et méthylé. Act. des acides, de KOH, d'HCl, **1**, 79, 80.
- PHÉNYLSULFURÉTHANE. (Voy. PHÉNYLXANTHOGÉNAMIDE.)
- PHÉNYLXANTHOGÉNAMIDE. Form., **1**, 120.
- PHLOBAPHÈNE. Constit. Ident. avec anhydr. quercitanique, **2**, 542, 544.
- PHLOROGLUCINE (*tribromo*). Act. de KI, **2**, 506.
- (*bromodiiodo*). Form., **2**, 506.
- (Combin. av. *vanilline*), **1**, 75.
- PHONOROXIME. Préparat. Propr., **2**, 204.
- PHORONE. Form., **1**, 522.
- PHOSPHATE (*tricalcique*). Transform. en POCl_3 par act. simult. de $\text{CO} + \text{Cl}$, **1**, 14, 17.
- *triphénylique*. Prépar. Propr., **2**, 441, 574.
- *tricrésylique*. Prépar., **2**, 574.
- PHOSPHATES (Recherches sur les), **2**, 287.
- PHOSPHATES DE CHAUX naturels. Emploi pour fabriq. la soude et la potasse, **1**, 623.
- PHOSPHATES RÉTROGRADÉS. Dosage par nouv. méthode, **2**, 101, 104.
- PHOSPHATES (de Ti et Li). Propr., **1**, 64.
- (mono, di, trithalleux, thalliques), **1**, 65.
- (doubles de Ti et AzH_4), **1**, 65.
- (de Li), **1**, 66.
- (des oxydes RO). Compos. Propr., **1**, 317.
- (des oxydes R^{O^2}). Compos. Propr., **1**, 319.
- (des oxydes RO^3), **1**, 321.
- (décompos. des), par SO^4K^2 , **1**, 519.
- (*ortho*) des métaux tétratômiques, **1**, 321.
- (*ortho*) doubles de Ba et K, Ba et Na. Prépar. Compos., **1**, 500.
- (*pyro*) des métaux diatomiques, **1**, 321. — Des métaux triatomiques, **1**, 321.
- PHOSPHÉNYLE (Chlorure de). Act. du chlorure de benzyle, **1**, 221.
- PHOSPHINES, **1**, 221, 226. — Act. du zinc-éthyle, **1**, 582.
- (*isobenzylphényl*). Form. Propr. Act. des oxydants, de Cl , **1**, 221.
- (*benzylphényl*), **1**, 221.
- (*isocrésylbenzyl*). Prépar. Propr., **1**, 222.
- (*p-diméthylcrésyl*). Propr. Sels, hydrate. Act. de CH^3I , périodure; act. de CS^2 du chlor. de benzyle, **1**, 222. — Act. de $\text{C}^3\text{H}^3\text{Br}^3$, **1**, 224.
- (*p-diéthylcrésyl*). Propr., **1**, 223.
- (*diméthylxyl*). Propr. Act. de CS^2 , **1**, 223.
- (*diéthylxyl*). Propr. Act. des iodur. alcool., **1**, 223.
- (*diméthylphényl*). Act. de CS^2 sels, **1**, 223.
- (*diéthylphényl*). Act. de CS^2 , **1**, 224.
- PHOSPHINIQUE (*benzo*). Acide. Form., **1**, 224.
- (Ac. *p-crésyl*). Act. de MnO^4K , **1**, 224.
- PHOSPHITE *triphénylique*. Prépar. Propr., **2**, 441.
- PHOSPHOCRÉSYLE (Chlorure de). Act. du chlorure de benzyle, **1**, 222.
- PHOSPHOMOLYBDATE (d'AzH_4), **1**, 251.
- PHOSPHONIUM (*triméthylcrésyl*). Chlorure de. Act. de MnO^4K , **1**, 224.
- PHOSPHORE (*Oxychlorure* de). Form. par act. de $\text{CO} + \text{Cl}$ sur phosphate tricalcique, **1**, 15. — Sa transform. en PCl_3 par act. de C , **1**, 16.
- (*Trichlorure* de). Form., **1**, 16.
- (*Chlorures* de). Chal. de form., **1**, 508.
- (*Oxyiodure* de). Form., **1**, 212.
- (*Sel* de). Act. sur oxydes, **1**, 316.
- (Présence du) dans lessive de soude brute, **1**, 413.
- (*Iodures* de). Equival., **1**, 518.
- (*Etats allotropiques* du). Passage d'un état à l'autre, **1**, 645. — Consid. théor. à ce sujet, **1**, 646.
- (*sesquisulfure* de). Prépar. Propr., **2**, 206.
- PHOSPHOREUX (Acide). Éthers phéniliques, **2**, 440.
- (*chlorures mono et diphényliques*). Prépar. Propr., **2**, 440, 441.
- PHOSPHORIQUE (Acide). Dos., **1**, 251. — Dos. dans scories et superphosphates, **1**, 426. — Dos. dans terres arables, **2**, 398.
- PHOSPHURE d'hydrogène. Bromhydr., Sa dissociat., **2**, 281.
- PHTALAMIQUE (Acide). Form., **1**, 653.
- PHTALIMIDE. Sels. Dér. éthylés. Prépar. Propr. Comp. Act. d' H^2O , **1**, 651, 654. — Form., **1**, 172.
- PHTALIQUE (Acide). Dér. uréiques et sulfo-uréiques, **1**, 172.
- (Anhydride). Act. de l'urée et de la sulfo-urée, **1**, 172, 173. — Act. de la quinoléine, **1**, 609.
- (Ac. *dichloro*). Form., **1**, 180.
- (Ac. *α -nitro*). Form., **1**, 439.

- (Ac. *dinitro*). Form. Constit., 1, 490.
 — (Ethers). Isomérisie, 1, 562.
 — (*iso*). Acide. Form., 2, 101.
 PHTALURÉIDE. Form. Propr., 1, 172.
 PHTALURIQUE (Acide). Prépar. Propr. Sels. Act. de POCl_3 , 1, 172.
 PHTALYL-ACÉTIQUE (Ether), 1, 263.
 PHTALYL-HYDROXAMIQUE (Acide). Prépar., 2, 564.
 PICAMARE (de Reichenbach). Prépar., Propr. Dérivés, 2, 234; constitut., 235.
 — Propr. Act. d' HCl , de KHO , de Br, de l'anhydr. acét. Constit., 2, 547, 548.
 PICOLINE (du goudron de houille). Act. physiolog., 1, 113.
 — Synth. Propr. Sels, 2, 500.
 PICOLINE-TRICARBONÉ (Acide). Form. Propr. Sels, 2, 239).
 PICOLIQUE (Acide). Constit., 2, 557.
 PICRAMIQUE (*benzo*). Form. Propr. Sel de Ba, 2, 392.
 PIMELIQUE (Acide). Synth. isomère, 2, 538.
 PILE (à oxyde de cuivre). Descript. Propr. Avantages, 2, 173, 176.
 PILE LECLANCHÉ. Réact. qui s'y produisent, 1, 650.
 PILE RÉGÉNÉRABLE. Descript., 1, 497.
 PIPERHYDRONIQUE (Acide). Format. Propr. Sels. Act. de Br, 2, 136, 137.
 — (Acide *dibromo*). Form., 2, 137.
 PIPÉRIDINE. Act. de Br en solut. alcal., 2, 397. — Act. de Br, 2, 451.
 — Oxydat., 2, 343.
 — (*déhydro*). Form., 2, 344.
 PIPÉRIDIQUE (Acide). Form., 2, 344.
 — Sels. Act. de l'urée, 2, 344.
 PIPÉRIQUES (Acides α et β -*hydro*). Form. Sels. Act. de NaHO , de Br, 2, 136, 137.
 — (Acide *bromo- β -hydro*). Format., Propr., 2, 137.
 PIPÉRYLMÉTHYLURÉTHANE. Préparat., Propr. Act. des acides, 2, 344.
 — (*nitrodéhydro*). Form. Propr., 2, 344.
 PIPÉRYLURÉTHANE. Form., 2, 343.
 — (*nitrodéhydro*). Form. Propr., 2, 344.
 PIVALIQUE (Acide *phényloxy*), 2, 129.
 — (Acide *phényl*). Form. Constitut. Propr., 2, 130.
 PLANTES PARASITAIRES poussant sur les excréments du puceron lanigère du frêne, 2, 50.
 PLATINE (Absorption des gaz par le), 1, 109, 113. — Absorpt. de O , 1, 111.
 — Inflamm. d'un mélang. d' $\text{H} + \text{O}$, 1, 112. — Act. de CO ou d' H en prés. d'air et d'eau, 1, 447.
 PLATINIQUES (Bases). (Voy. BASES.)
 PLATO-DIAMMONIUM (Nitrate de), 1, 35.
 PLATRE (Prise du). Théor., 1, 561.
 PLATRE CUIT. Composit., 2, 49.
 PLEURÉSIE PURULENTE (Liquide de la). Oxydat. en milieu alcalin, 1, 615.
 PLOMB. Act. sur les huiles, 2, 352.
 — Recherch. de Bi y contenu, 2, 121.
 — (Sels doubles de), 2, 14, 18.
 — (Oxychlorures de), 2, 16.
 — (Oxybromures de), 2, 17.
 — (Chlorure de). Combin. av. AzH^+Cl . Act. de H^+O sur cette combin., 2, 16.
 — (Oxyde de). Combin. av. AzH^+Cl , 2, 16.
 — (Bromure de). Combin. av. AzH^+Br , 2, 17.
 — (Minerais de). Dos. d'arg. dans ces minerais, 1, 94.
 — (*Peroxyde* de). Prépar., 1, 213.
 — (*Chlorure* de). Act. du chlorure de chaux, 1, 213.
 — (*Carbonate* de). Composit., 1, 361.
 — (*Poids atom.* du), 1, 261.
 POIDS ATOMIQUES. Variabilité, 1, 257, 262, 263, 268. — Calcul des —, tables des — des métaux et des métalloïdes, 1, 567, 569.
 POIDS SPÉCIFIQUES. Influence de la compression, 2, 516.
 POREUX (Corps). Passage des liqueurs alcool. à travers les —, 1, 393.
 POTASSIUM (Sels de). Leurs poids spécifiques; variations dues à la compression, 2, 516.
 — Dos. à l'état de chloroplatinate, 2, 248.
 — (Sels doubles de). (Voy. OXALATE.)
 — (Bicarbonate de). Décompos., 2, 50.
 — Sa substit. dans div. solut. salines, 1, 386.
 PROPANE (*trichloro*). Format., 2, 205.
 PROPARGYLIQUE (Acide). Prépar. Prop. Act. d' H , des hydracides, de Br, éther, 1, 455.
 PROPIONAMIDE (*cyano*). Form. Propr., 2, 210.
 PROPIONIQUE (Acide). Form., 1, 298.
 — (Acide β -*acéto*). Form., Réduct., 2, 124.
 — (Acide *éthylacéto*). Form., 2, 124, 125.
 — (α -*dicrésyl*). Acide. Prépar. Propr. Sels, éther, oxydat. Dér. *di* et *tétranitrés*, dér. monobromé, 1, 86.
 — (*phényldibromo*). Acide. Format., Act. d' H^+O bouillant, 1, 350.

- (*phenyldichloro*). Acide. Form., 1, 350.
- (Acide *chlorotribromo*). Prépar., Prop. Sels, 2, 301, 302.
- PROPIONIQUE (Aldéhyde). Act. d'AzH³, 1, 67. Act. d'AzH³, 2, 500. Act. sur ac. malonique, 2, 472. Act. de solut. d'acétate sodique, 2, 39.
- PROPIONIQUES (*anilido*) *nitrile*, *amide*, *acide*. Prépar. Prop., réactions, sels, 1, 356.
- (*toluido*). Dérivés. (Voy. TOLUIDO-PROPIONIQUES).
- PROPYLAMINE (*oxypropyl*). Format. Prop., 2, 307.
- PROPYLE NORMAL (Bromure de). Transform. en bromure d'isopropyle par Al³Br³, 2, 25.
- PROPYLE (*oxysulfure* de). Act. de Cl, 2, 205.
- (*Propionate* de). Tempér. critique, 1, 209.
- PROPYLÈNE (*dichloro*). Oxyde. Constit., 2, 537.
- PROPYLÈNE (*glyoxalo*). Prépar. Prop., 2, 443, 444.
- (*oxalométhyl*). Prépar. Prop., 2, 443, 444.
- (*oxaléthyl*). Prépar. Prop., 2, 443, 444.
- (*oxalopropyl*). Prépar. Prop., 2, 443, 444.
- O-PROPYL-SULFONIQUE (Acide). Act. de Cl, d'ICI³, 2, 205.
- PRESSION. Son infl. sur la cristall. des corps amorphes, 2, 52.
- Son act. sur corps solides en poudre, 2, 520, 526, 528.
- PRESSIONS développées dans combust. des mél. gazeux explosifs, 1, 268.
- PROTOCACHOUTANNIQUES (Acides). Act. de PCI³, POCl³, 1, 473.
- (Ac. *di* et *tétra*). Form. Prop., 1, 473.
- PROTOCATÉCHIQUE (Acide). Act. de l'ac. arsénieux, 1, 474. — Form., 1, 362.
- (*Aldéhyde*). Form., 331.
- PROUT (Hypothèse de). Considérat. théor., 1, 562, 572.
- PSEUDOCUMÈNE (*bromo*). Action de Cr⁶O³K², 1, 659.
- PROMAÏNE de la fibrine putréfiée. Constitut., isomér., 2, 336.
- PROMAÏNES. Extract. des cerveaux putréfiés, de la fibrine putréfiée, des cerveaux frais, de la viande de bœuf fraîche. Prop. Réactions, 2, 334, 337.
- (Extraction sans acides), 2, 337, 338.
- (Genèse des), 2, 338, 339.
- (Genèse des). Prés. dans liquides animaux, dans urine, 1, 619.
- PTOMOPEPTONE. Form. Réactions, 2, 464.
- PUCERON LANIGÈRE du frêne (Plantes parasitaires poussant sur les excréments du), 2, 50.
- PURPUROXANTHINE. Form., 1, 243.
- PUTRÉFACTION (Produits basiq. de la). Compos. Constit. 1, 619, 521.
- PYRENE (*mono*, α et β -*dichloro*). Format. Prop., 2, 240.
- (*tri* et *tétrachloro*). Form. Prop., 2, 241.
- (*mono* et *dicyano*). Prépar. Prop., 2, 241, 242.
- PYRÈNE-DISULFONIQUE (Acide). Prépar. Prop. Sels, 2, 241.
- PYRÈNE-MONOCARBONIQUE (Acide). Prépar. Prop., 2, 242.
- PYRIDINE (Periodure de). Prépar. Prop., 2, 546.
- (*Iodéthylate* de). Act. de la chal., 2, 342.
- (*éthyl*). Form., 2, 342.
- (*méthyltétrahydroéthyl*). Form., 2, 343.
- (*dibromo*). Format., 2, 344.
- Act. de Br. Dériv. *mono* et *dibromés*; leurs propr., 2, 452.
- (*dibromo*). Prépar. Prop., 2, 493.
- Prés. dans alcool amyliq. du commerce, 1, 142. — Form., 1, 249; act. de Na. (Voy. DIPYRIDINE et DIPYRIDYLE.)
- (*monochlorée*). Form. 1, 160.
- γ -PYRIDINE-CARBONÉ (Acide). Constit., 2, 537.
- PYRIDINE-SULFONÉ (*di*). Acide. Dérivé de la pipéridine, 2, 459.
- (*mono*). Acide. Prépar. Prop. Sels, 493.
- PYRIDIQUES (bases). (Voy. CHLOROPLATINATES). Action des chlorur. alcool., 1, 499. — Act. de la chlorhydrine éthylénique, 1, 535. Réact. sur iodures alcooliques, 2, 279, 279.
- PYROCATÉCHINE (*diméthyl homo*). Form., 2, 501.
- PYROCATÉCHINE. Form., 1, 462.
- PYROCINCHONIQUE (Acide). Action de HI; identité du produit formé avec acide *diméthyl-succinique dissymétrique*, 1, 140.
- α , β , γ -PYROCRÉSOLS (*isomériques*) du goudron de houille. Prépar. Prop., 1, 225. — Act. de Zn, des oxydes, de Br, de SO³H², dérivés sulfonés, 1, 225, 226.
- (Oxydes de). Format., isoméris. Act. d'AzO³H, 1, 225.
- (Oxydes d'*heptanitro*). Isoméris. Prop. Act. des réduct., 1, 225.
- PYROGALLOL. Act. sur acétone, 1, 74.
- Combin. av. *vanilline*, 1, 75.

PYROMÈTRE (de Boullier), 2, 108.
PYROPHOSPHATES. (Voy. PHOSPHATES.)
PYROSULFURYLE (Chlorure de). Dens. de vap., 1, 518. — Format. Propr., 2, 192. — Prépar. Propr. Dens. de vap., 2, 295; réactions, 296. — Dens. de vap., 2, 536. — Prépar. Propr., 2, 282.
PYROXYLINE (Perfectionn. dans sa fabrication), 1, 684.
PYRROL. Hydrogénat., 1, 127, 2, 263. — Dér. allyliq. Prépar. Propr., 1, 458. — Form., 459.
 — (*tétra-iodo*). Prépar. Propr. Act. du chlor. d'acétyle, réact. Act. des alcalis, 1, 458.
PYRROLINE. Prépar. Propr. Sels. Act. de CH^3I , act. d' AzO^2H . Constit., 2, 568, 570.
 — (*nitroso*). Form. Propr., 2, 570.
PYRROL-POTASSIUM. Act. du bromure d'allyle, de I, de l'éth chloroxycarb., 1, 457. — Act. de CyCl , 1, 459.
PYRROLYLAMMONIUM (*diméthyl*). Iodur., 2, 569.
PYROXÈNE. Format., 2, 292.
PRUVIQUE (Acide). Dér. de la phénylcystine, 1, 559. — Act. de l'aldéh. *o-nitrobenzoïque*, 1, 608.

Q

QUERCITANNIQUE (Acide). Compos. Constitut. Propr., 2, 542-544.
QUERCITANNIQUES (Anhydrides). Form. Compos., 2, 543-544.
QUERCIQUE (rouge). Constit., 2, 543.
QUERCITRIN des feuilles du frêne, 1, 544.
QUILLAJA (Écorce de). Act. d' H^2O bouillante, 2, 497.
QUINALDINE. Prépar. sels. Act. d' AzO^2H , oxyd. constit., 1, 538.
QUINAZOL (*Ethyl*). Prépar., 2, 393. — Propr. sels constit., 2, 394.
QUINAZOLCARBONIQUE (*éthyl*) acide. Prépar. propr., 2, 394.
QUINIDINE. Constit., 2, 502. — Voy. CONCHININE.
QUININE. Const., 2, 502.
QUINIQUE (Acide). Act. de Cl, 1, 636.
QUINO-ANISOL (méta). Prépar., propr., sels, son analog. avec base dériv. de la quinine, 1, 138.
QUINOLÉINE. Act. de CH^3I , 2, 278-279.
 — (Periodures de). Prépar. propr., 2, 546.
 — (*Nitrobromo* et *amidobromo*). Prépar. propr., sels, dér. acétylé, 1, 196.

— (*Dichloro-acétyl*), 1, 343.
 — (*Bétaïne* de la). Prépar. propr., sels, 1, 139.
 — (*Dérivés* de la), 1, 344-346.
 — (*Form.* de la), 1, 238 et 249. —
 — (Act. de la chlorhydrine éthylénique sur la), 1, 536; — des mono et di-chlorhydrines, de l'épichlorhydrine, de l'iod. d'allyle, 1, 537. — De CHCl^3 et CH^3I , 1, 608. — De l'anhydr. phthalique, 1, 608-609.
 — (*Méthyl*), 1, 538.
 — (*Ethoxy*), 1, 343.
QUINOLÉINE (Oxy). Act. de la chlorhydrine éthylén., 2, 341.
 — (*Oxéthyl oxy*). Form. propr., sels, 2, 342.
 — (*Acétoxy*le). Prépar. propr., 2, 231-232.
 — (*Méthyl*). Form. Constit. sels, propr., 2, 232.
 — (β -oxy). Prépar. propr., sels, 2, 453.
 — (β -oxyhydro). Prépar. propr., réactions; dér. *nitrosé*.
 — (β -oxyhydroéthyl). Prépar. propr., sels. Propr. physiolog., 2, 454.
 — (β -oxy) *sulfoné* acide. Prépar. propr., sels, 2, 454.
 — (β -amido). Prépar. propr., dér. diazoïques, 2, 454.
 — (α -oxy). Act. d' H , de CH^3I . Réact. colorées, 2, 455.
 — (α -oxyhydroéthyl). Prépar. propr., sels, 2, 455.
 — (α -oxyhydroéthyl). Prépar., propr., sels, 2, 456.
 — (α -oxyhydroéthyl). Prépar., propr., sels, 2, 456-457.
 — (α -ethoxy). Prépar., propr., sels, 2, 456-457.
 — (α -éthoxyhydro). Dér. *nitrosé*. Prépar., propr., sels, 2, 456-457.
 — (α -éthoxyhydroéthyl). Prépar., propr., sels, 2, 456-457.
 — (*Tétrahydro*). Prépar., propr., sels. Act. d' AzO^2H , d' AzO^2H étendu, 2, 457-458. — Oxydat. Act. de SO^2H^2 , d' AzO^2H , de Br, dér. *mono* et *di-bromé*, 2, 457-460.
 — (*Méthyltétrahydro*). Prépar., propr. sels, 2, 459-460.
 — (*Acétyltétrahydro*). Prépar., propr. sels, 2, 459-460.
 — (*Benzoyltétrahydro*). Prépar., propr., sels, 2, 459-460.
 — (*Ethyltétrahydro*). Prépar., propr., sels, 2, 459-460.
 — (*Mono di et tribromo*). Form. propr. phys., 2, 460.
QUINOLÉINE-CARBONÉ (Acide). Form., 1, 538.
QUINOLÉINES (α et γ -*dichloro*), 1, 341.

- QUINOLÉINES (*Nitro*) de synthèse préparat. propr. sels. Act. de CH^2I , de H naiss., **2**, 340.
- QUINOLÉINE-SULFONÉS (Acides). — (Ac. α et β bromo). Prépar., propr. sels. Act. des réactifs, **1**, 133-136. — (Ac. *ortho* et *méta*). Form. sels, rendements, **1**, 138.
- QUINOLÉINE-SULFONÉ (*Di*) acide. Prépar., **2**, 459.
- QUINOLÉIQUES (Bases). Act. de l'anhydr. phthalique, **2**, 340.
- QUINOLINIUM (*Diméthyltétrahydro*) chlorure. Act. physiolo., **2**, 460.
- QUINOLIQUE (Acide) (*Chinolsaure*), **2**, 459.
- QUINOPHÉNOL. Dérivé monochloré. Form. et propr., **1**, 346.
- QUINOPHTALONE. Prépar., compos., propr. Fus. avec K^2O , dériv. sulfoné, **1**, 609.
- QUINONANILIDE (*Oxynaphto*). Form., propr., **2**, 489.
- (*Oxythymo*). Form. propr., **2**, 490.
- QUINONE. Fus. de la phénylhydrazine, **2**, 481. — Act. de l'aniline. Réduct., **1**, 245.
- (*m-dichloro*). Prépar., propr., **2**, 475.
- (*m-dichloro m-dibromo*). Prépar., propr., **2**, 476.
- (*m-dichloro, m-dibromhydro*). Prépar., propr., **2**, 476.
- (Act. de PCl^3 , de POCl^3 , de $\text{C}^2\text{H}^3\text{O.Cl}$, de l'anhydr. acét., de la chal., de H^2O , de CoCl^2 , de la chlorhydrine sulfur., sur la), **2**, 476-478. — Act. d' AzH^2 , de l'aniline, des nitranilines, des toluidines, **2**, 478-479.
- (*Dianilido*). Form. propr., **2**, 478.
- (*Dinitranilido-dinitro*). Form., **2**, 479.
- QUINONES. Combin. avec les amines et les nitranilines, **1**, 163.
- (α et β *dinaphtodi*), **1**, 185.
- QUINONHYDRODICARBONIQUE (Acide). Identité avec ac. oxytétrolique, **2**, 45.
- QUINO-*p*-TOLUIDE (*Oxythymo*). Form., **2**, 491.
- R
- RANGIFORMIQUE (Acide). Form. Propr., **1**, 188.
- RAPHANIE, **2**, 26.
- RÉACTION D'ANDERSON, **2**, 271-276.
- RÉFRACTIVE (*Energie spécifique*) des subst. organ., **2**, 184.
- RÉSOCYANINE. Propr., **1**, 72.
- RÉSORCINE (*Diacétyl*), **2**, 449.
- (*Dinitro*). Sels, prépar., **2**, 449-450.
- (*Bromodinitro*). Form. propr., **2**, 450.
- (*Diamido*). Chlorhydrate. Prépar., propr., oxydat., **2**, 450.
- (*Diimido*). Form. Act. d'H naiss., **2**, 451.
- (*Méthyl*). Prépar. Act. de l'anhydr. acét., **2**, 198.
- (*Di-benzoyl*), **1**, 72.
- (*Dinitrodi*). Format. propr., **2**, 505.
- (*Mononitroso*). Prépar., réactions, sels, réduct. Act. d' AzO^2H , de Ba, de I, des phénols, des amines arom.; mat. color. qui en dériv., **1**, 585, 595.
- (*Amidopara*). Prépar., propr., **1**, 588.
- (*Dinitro*). Prépar., propr., **1**, 590.
- (*Dinitro-monobromo*). Prépar., propr., color., sels, **1**, 592. — Act. de l'acét. d'aniline, **1**, 595.
- (*Matières colorantes de la*). Prépar. Sels, **2**, 157.
- (Act. des anhydrides, acides, amides, de la dextrine, du glucose, de ZnCl^2 sur la), **2**, 157.
- (α et β *benzol-disazobenzol*). Prépar., propr., **2**, 216-217.
- (α et β *disazo-toluène-benzol*). Prépar., propr., sels, **2**, 217-218.
- (*Disazo-benzol-toluène*). Prépar., propr., **2**, 218.
- (α et β *disazo-toluène*). Prépar., propr., **2**, 218-219.
- (*Azo-ortho-toluène*). Prépar., propr., **2**, 219.
- RÉSORCINE - DISAZO - BENZOL (α et β). Prépar., propr., dériv., **2**, 216.
- RÉSORCINE - SULFONÉ (*Nitro*). Acide; prépar., propr., sels, **2**, 505. — Réduct., **2**, 506.
- (*Amido*). Acide; form., propr., **2**, 506.
- RÉSORCYLIQUE (Acide *diméthyl* (β)). Form., constit., **1**, 360.
- RESPIRATION (Phénomènes chimiques de la). Leur étude, **1**, 383.
- RHODIUM. Sépar. d'av. le gallium, **2**, 350.
- (Noir de). Prépar.; réactions qu'il provoque, **2**, 437.
- RHODONITE. Reproduct., **2**, 292.
- ROSANILINES (Conditions de format. des). Classific. des bases propres à engendrer les —, **1**, 533.

S

- SABLES VERTS. Analyse, **1**, 509.
- SACCHARATES (de BaO, SrO, CaO). Compos., **2**, 29-30 et 113-120. — (de SrO). Act. d'une basse température, **2**, 32. — Act. de Co², **2**, 33.
- SACCHARIMÈTRE (à pénombres). Nouv. dispositif pour son emploi, **2**, 367.
- SACCHARINE. Préparat., form. Act. d'AzO²H, **2**, 152-154. — Propr., **1**, 297.
- SACCHARIQUE (Acide). Propr., **1**, 297. Prépar. Sels, **2**, 152.
- SACCHARONE. Form., **2**, 153.
- SACCHARONIQUE (Acide). Form., **2**, 153.
- SACCHAROSE (Influence du temps et de la masse sur l'inversion de la), **1**, 527.
- SACCULMEUX (Acide), **1**, 428.
- SACCULMINE. Form. Compos., **1**, 428.
- SACCULMIQUE (Acide). Compos., **1**, 427.
- SAFRANINE (Phéno). Form., **2**, 329. — Sels, dér. diazoïque, **2**, 230, 231 et 232. — (Di et tétra-éthyl). Prépar. Propr., **2**, 332. — (Tétraméthyl). Form., **2**, 332. — (Leuco). Constit., **2**, 332. — (Tétraméthylphénylène). Form. Propr., **2**, 333. — (Diméthylphénylène). Prépar. Propr. Compos., **2**, 333. — (Phénylène). Prépar. Propr. Compos., **2**, 333. — (Leucophénylène). Prépar. Propr. Compos., **2**, 333.
- SAFRANINES, Prépar. Propr. Dérivés. Constit. Compos., **2**, 329-333. — Produits intermédiaires de leur format., **2**, 331.
- SALICINE. Synth., **1**, 185.
- SALICYLIDE (tetra). Décompos., **2**, 91.
- SALICYLIQUE (Acide). Form., **2**, 474. — Solut. aqueuses. Propr. therm., **2**, 26. — (Aldéhyde). Nouv. dér. Act. de H²O, de NaHO + CHCl³. Prépar. Propr., **1**, 164. — Dér. nitré, 166. — Format., 238. — (Méthyl). Aldéhyde, Prépar. Propr. **1**, 165. (Allyl) Acide; form., **1**, 476.
- SALICYLIQUES (Aldéh. et acide éthyl) Form., **1**, 134.
- (Anhydrides). Décompos. par distillat., **2**, 91.
- (Acide trisalicyle). Décompos., **2**, 91.
- SAMARIUM (Oxyde de), **1**, 290.
- SAMARSKITE. Métaux terreux y contenus, **1**, 32.
- SAPONINE. Prépar. Propr. Dériv., **2**, 497-499.
- SARCOSINE. Act. de CyCl, **1**, 236.
- SAVON. Fabricat., **1**, 685. — (Lessives de). Extraction de la glycérine, **1**, 685.
- SAVONS AMMONIACAUX. Prépar. Indust., **1**, 255.
- SCATOL. Nouv. mode de form., **2**, 397.
- SCORIE (résultant de la déphosphoration basique de la fonte). Emploi dans l'agriculture. Analyse. Act. de SO²H². Dosage de PhO²H²y contenu, **1**, 426.
- SÉLÉNIUM (Combin. chlorées du), **1**, 446.
- SÉLENITE DE CHROME. Prépar., **2**, 297.
- SÉLÉNIURE D'AZOTE. Chal. dégag. par son explosion, **2**, 420.
- SEL DOUBLE. Format. dans réaction d'Anderson, **2**, 465.
- SEL GEMME BLEU. Etat natur. Propr. Act. de la chal., **2**, 430.
- SELS DISSOUS. Leur dissociat., **2**, 99.
- SELS DOUBLES (préparés par fusion), **1**, 52-58.
- SELS DOUBLES BASIQUES. Prépar., **2**, 434.
- SELS MÉTALLIQUES (Pouvoir toxique relatif des), **2**, 300.
- SÉRINE. Act. de l'eau de baryte bouillante. Propr., **1**, 559.
- SÉRUM SANGUIN. Rapport des bases et des acides y contenus, **1**, 552. — Oxydation en milieu alcalin, **1**, 615.
- SÉSAME (Tourteaux de). Albuminoïdes y contenus, **1**, 673.
- SILICATE D'Al. (Action sur SiO²Na³), **1**, 626. — (de Na). Act. sur silicate d'Al à haute tempér., **1**, 626.
- SILICATES ALCALINS. Act. de BaO²H², **1**, 500.
- SILICE (Compression de la), **2**, 53.
- SILICIUM (Phosphate de). Prépar. propr., **2**, 286.
- SILICO-TUNGSTATES. Leur isomorphisme, **1**, 12.
- SODIUM (Chlorure de). Son électrolyse, **2**, 2-14. — Act. sur congutine et légumine, **1**, 673. — Voy. SOUDE (industrie).
- SOLIDIFICATION (Durée de la) pour les corps surfondus, **1**, 511.
- SOLUTIONS SALINES (Purificat. des), **1**, 96.

SOUDE (Industrie de la), 1, 409-423.

—Déperdition de Na, dans la fabrication, par le procédé Leblanc, 409-412.—Présence de Na, F , etc, dans lessives de soude brute, 412-413. —Préparat. de la soude caustique. Causes des déperditions de Na, 414-419. —Emploi des pyrites dans fabrication de SO^2H^2 , 420. —Statistique, 420-423.

— (Fabricat. de la), 1, 192 et 623.

SOUDE BRUTE. Fabricat. par boues calcaires. Analyse, 2, 81-83.

SOUFRE (Extraction industrielle du), 2, 528-534.

—Sa régénération des résidus de la fabrication de la soude, 1, 423. —Combin. chlorées, 1, 440.—Act. sur différents métaux, sur Ph rouge, sur C , au moyen de la pression, 1, 641-645.—Mélange avec Zn en poudre; inflammation de ce mélange, 1, 211. —Combustion avec flamme blanche phosphorescente, 2, 196.

—Act. sur CO^2 , 2, 364. —Act. sur So^2K^2 et K^2Co^2 , 2, 366. —(Oxydat. à l'air), 2, 24. —Dosage dans mat. organ., 2, 348. —Act. sur phénate sodique, 2, 226. —Dosage dans gaz d'éclairage, 2, 247. —Régénérat. des marcs de soude, 2, 75-81.

STANNATES cristallisés. Product., 2, 289-290.

STANNIQUE (Acide). Précipité du stannate sodique, 1, 651; 1, 261.

— (Méthyli). Acide. Form. Propr., 2, 571.

STANNITE (De Na). Act. de CH^2I , 2, 571.

STÉARIQUE (Acide). Prés. dans graisses végétales, dans ménispermine, 1, 675.—Mélange avec naphthaline, points de solidific. de ces méli., 1, 533.

STERRI, 2, 533.

STIBINES AROMATIQUES.

— (Triphényl). Prépar. Propr. Prod. d'addit., 1, 605.

STIBIOGRAPHITIQUE (Acide). Format., 2, 284.

STIBIOMELLOGÈNE. Form., 2, 284.

STILBÈNE. Form., 1, 237.

STILBÈNE-DICARBONIQUE (Acide). (Voy. ACIDE DIPHÉNYLFUMARIQUE).

— (Anhydride). Prépar. et propr., 1, 69.

STRONTIANE. Sépar. d'avec CaO , 2, 345.

— Combin. avec saccharose, 2, 29.

— Hydrate, 2, 31-33.

— (Carbonate de). Décompos., 2, 113.

— Fabricat., 2, 256.

— (Carbonate de). Fabricat., 2, 256.

STRONTIANITE. Reproduct., 2, 292.

STRYCHNINE. Oxydat. par MnO^2K , 2, 162. — Act. de K^2O , 1, 191, d' AzO^2H fumant, 1, 195. — Recherche de la — 195.

— (Dinitro). Insolubilité des sels, 1, 195. — Hydrogén., 196.

— (Diamido). Prépar. Propr., 1, 196.

STYPHNIQUE (Acide). Form. Propr., Analogies, 1, 680 et 682.

STYRÉNIQUE (Di). Acide. Prépar. Propr. Sels, oxydat., 2, 138.—Constit., 139.

STYROL (Di). Form. propr. Act. de Br. Act. de la chaleur, constit., 2, 138-139.

— (Dériv. du).—Voy. PARAMIDO-STYROL.—Act. d' HBr , 1, 174.—Oxydat. Act. de C^2H^2 et de Zn en poudre, 174-175.

— (Dér. bromé et chloré du). Format., 1, 350.

— (Paramido). Form. Prépar. Propr., 1, 174.

STYROLÈNE (Disulfocyanate de). Prépar., propr. Act. d' AzO^2H , des oxydants, d' AzH^2 , 2, 390.

STYROLIQUES (Dérivés), 2, 390.

SUBÉRIQUE (Chloro) acide. Act. de CyK et KHO . Nouv. acide qui en résulte; ses sels, 2, 539.

SUBÉROXIME. Form., 2, 204.

SUBSTANCES alimentaires. Leur conservat., 1, 622.

— organiques (Conservation des), 1, 191.

SUCCINAMIDE. Form., 2, 210.

SUCCINAMIDINE. Form. Constit. Chlorhydr., 2, 210.

SUCCINATE (β -méthyl et β éthylacéto) d'éthyle. Form. Propr., 2, 123-124.

SUCCINIMIDE. Sels métalliques. Dér. éthylé. Prépar. Compos. Act. des acides, 1, 653.

— (Éthyl). Prépar. Chlorhydr. Propr. Constit., 2, 209-210.

SUCCINIMIDINE. Form. Chlorhydr. Constit., 2, 210.

SUCCINIQUE (Acide). Form. 2, 373.

— (Dibromo) acide. Form. Sels. Act. d' AzH^2 , 1, 122.

— (Méthyloxy) acide. Modes de form. divers, 1, 681.

— (Diméthyl), 1, 126.—Acide dissymétrique, 1, 140.

— (Bromamido) acide. Form. Sel d' Ag , 1, 123.

— (Diamido) acide. Prépar. Propr., 1, 123.

— (Dibromo) acide, 1, 123.

— (Diméthyl) acide, 2, 126. — Acide dissymétrique, 1, 140.

— (Allyl). Acide. Prépar. Propr., Sels. Act. d' HBr , 2, 211.

SUCCINO-SUCCINATE d'éthyle. Identité avec oxytétrolate d'éthyle, 2, 45.
 SUCCINYL-PHÉNOL. Prépar. Propr. 1, 72.
 SUCRE (Extract. des mélasse), 2, 28-34 et 112-120.
 — (Solut. de). Act. de BaO^*H^+ , 2, 29-29.—Act. de SrO^*H^+ et CaO^*H^+ , 2, 29-32.—Act. de l'ac. acétique cristallisable, 2, 119-120.
 SUCRE DE CANNE. Act. de l'ac. acét. cristall., 2, 119-120.
 SUCRE INTERVERTI. Act. sur liq. de Fehling, 1, 527.
 SULFANILIQUE (Acide). Form., 1, 226, 227, 233, 234, 658.
 SULFATE (de Ba). Réaction des carbonates alcal., 1, 57.
 — (de Na anhydre). Isomorph. avec chromate de Na hydraté.
 — DE POTASSE. Act. de CO^2 , CO , 2, 365.—Act. de S, 2, 366.
 — DE CUIVRE (Compression du), 2, 53.
 SULFATES DOUBLES (de K et de Mg). Chal. de form., 1, 55. — (de Na et Mg). Chal. de form., 1, 55.— (de K et de Ba) (de Na et Ba) (de K et Na). Leur stabilité, 1, 56.
 — ISOMORPHES de K, d' AzH^+ , de Rb. Leur dilatat., 1, 208.
 SULFHYDANTOÏNE (Diphényl-hydro). Oxydat., 2, 42.
 SULFITE DE POTASSE. Décompos. pyrogénée, 2, 414.
 SULFITES. Act. de MnO^*K , 2, 467.
 SULFITES ALCALINS neutres et acides. Chal. de format. Partages, 2, 415.
 — CUIVREUX. Leur isomérisie, 1, 518.
 SULFOCARBAMIDES (Mono et dinitro *m* diphényl). Act. de I, 1, 668.
 SULFOCARBAZONE (Diphényl). Form. Propr., sels. Act. de MnO^2 en mil. alcalin, 1, 78.
 SULFOCARBODIAZONE (Diphényl). Form. Propr., 1, 79.
 SULFOCARBONATES. Prépar., 2, 201.
 — Prépar. (Industr. des), 2, 425-426.
 — Dos. de CS^2 y contenu, 2, 349.
 SULFOCYANACÉTONE. Prépar. Propr., 2, 303-304.
 SULFOCYANATE (d'éthyle). Act. sur acide thio-acétique, 1, 124.
 SULFOCYANIQUE (Réaction) dans sels ferreux. Son affaiblissement par les sels des métaux alcalino-terreux, 2, 346.
 SULFOCYANOPROPIMINE. Prépar. Propr. Sels, 2, 303.
 SULFONACÉTIQUE (Acide). Format., 2, 42.
 SULFONATE d'ammoniaque. Act. sur dér. nitrosés des amines aromat., 1, 256.

SULFONE (Dipropyl). Form. Propr., 2, 205.
 SULFONÉS (Acides), 1, 226-236.
 SULFONÉ (Ac. *paradiazobenzine*). Act. sur les bases aromatiques et sur les ac. amido-naphtyl-sulfureux, 1, 226-231.
 — (Ac. *amidoazobenzine*). Prépar. Propr. Sels. Act. d' AzO^*H et des réducteurs, 1, 226, 228.
 — (Ac. *azobenzine*). Form., 1, 228.
 — (Ac. *amidoazonaphtaline-parabenzine*). Form., sels, réduct., 1, 229.
 — (Ac. *diazobenzine*). Prépar. Propr. Act. d' H^2O bouill., de l'alcool, 1, 227-228.
 — (Ac. *β -amidoazonaphtaline-parabenzine*). Réduct., 1, 30.
 — (Ac. *α -amidonaphtyl*). Act. de l'ac. *paradiazobenzine* - sulfoné, 1, 232.
 — (Ac. *diamidonaphtaline*). Form., 1, 232.
 — (Ac. *azo- γ -diamidobenzoïque-parabenzine*). Prépar. Propr. Act. d' H^2O bouill. Réduction, 1, 234.
 — (Ac. *paradichloroazobenzolmono*). Sels, 1, 235.
 SULFO-URÉE (*m*-dinitro-diphényl et *m*-nitrophényl). Form. Propr., 1, 327.
 — (Allyl). Dédoubl., 1, 212.
 — (*o*-phénylène). Form. propr., 2, 156-157.
 — (*m* et *p*-phénylène - di). Form. Propr., 2, 156-157.
 — (Phényl *α -naphtyl*). Prépar. Propr. Act. de la chaleur, d' HCl , 2, 158-159.
 — (*o*-crésyl *α -naphtyl*). Prépar. Propr. Act. de la chaleur, d' HCl , 2, 158-159.
 — (*β -crésyl α -naphtyl*). Prépar. Propr. Act. de la chaleur, d' HCl , 2, 158-159.
 — (Phényl *β -naphtyl*). Prépar. Propr. Act. de la chaleur, d' HCl , 2, 158-159.
 — (Phényl-*p*-crésyl). Prépar. Propr. Act. de la chaleur, d' HCl , 2, 158-159.
 SULFO-URÉES (de la phénylhydrazine). Act. de KHO alcool bouill., 1, 78.
 SULFURE DE CUIVRE COLLOÏDAL. Prépar. Propr., 2, 430.
 SULFURE (Poly) DE POTASSIUM. Act. de CO^2 , 2, 366.
 SULFUREUX (Acide). Sa décompos., 2, 362.—Act. de C au rouge blanc, 363.—Act. de CO , 365.—Mélange avec CO^2 . Act. de l'étincelle, 364.—Mélange avec CO ; act. de la chaleur, 365.—Act. sur K^*CO^2 et K^*SO^2 , 366.

— Chal. de dissolut., de neutralisat., 2, 415; act. sur KCl, 416.
 SULFURES (Compression des), 2, 53.
 SULFURES et POLYSULFURES alcalins. Act. de MnO^+K , 2, 467.
 SULFURES MÉTALLIQUES. Leur format. au moyen de la pression, 1, 641-647.
 SUAFURES (Nitroso). Prépar. Propr. Constit., 1, 324-327.
 SULFURIQUE (Chloro). Acide; sa prés. dans chlor. de pyrosulfuryle, 2, 132.
 SULFURYLE (Chlorure de) Act. de la chal., 2, 294.
 SUPERPHOSPHATE. Dos. de PhO^+H^+ , 1, 426.
 SUPERFONDUS (Corps). — Voy. SOLIDIFICATION.

T

TAIGUIQUE (Acide). Ident. avec ac. *lapachique*.
 TANNAGE rapide des peaux, 1, 254.
 TANNINS (Du fraxinus excelsior). Propr. Réactions. Oxydat. Composit., 1, 544.
 TANNIQUES (Acides). De l'écorce du chêne, 2, 542.
 TARTRIQUE (Acide). Propr., 1, 671. Distillat. sèche, 2, 43.
 TARTRIQUES (Acides). Solubilité dans H^+O , 1, 526.
 TAURINE (Phényl). Form. Propr., 2, 43.
 TAURO-CARBAMIQUE (Anhydride diphényl). Form. Propr. Act. de BaO^+H^+ , 2, 43.
 TAUROCHOLIQUE (Acide). Prés. dans la bile, 1, 554.
 TEINTURE (Electrolyse dans la), 1, 620; effet des chlorates et des hypochlorites dans la, 1, 620, 622.
 TELLURE. Combinaisons chlorées, 1, 446.
 — (Réactions du), 2, 99; act. de CH^+I , 100.
 — (Sous-oxyde de), 2, 99 et 100.
 — (Nouv. oxyde de). Prépar. Propr., 2, 435.
 — (Oxysulfures de). Prépar. Propr., 2, 435, 436.
 — (Réaction des combin. du), 2, 436.
 TELLURURES. Act. des réducteurs, 2, 99.
 TEMPÉRATURE D'INFLAMMATION, des mélanges gazeux explosifs, 1, 2, 6.
 TEMPÉRATURE DE COMBUSTION des mélanges gazeux explosifs, 1, 98, 104, 268, 271.

TEMPÉRATURES CRITIQUES (des éthers composés), 1, 209.
 TÉRACONIQUE (Acide). Transform. en ac. térébique, 2, 44.
 TERBINE. Sépar. du didyme, 1, 290.
 TÉRÉBANGÉLÈNE, 1, 114.
 TÉRÉBANGÉLÈNE β de l'essence d'angéliques de racines; isomère de l'essence d'angél. de semences. Propr. de ces corps, 1, 408.
 TÉRÉRENTHÈNE (Isomère), 1, 115.
 — (Chlorhydrates liquides de). Prépar. Propr., 2, 323.
 TÉRÉBENTHÈNES. Dériv. de la colophane, 1, 540.
 TÉRÉBENTHINE (Essence de). Hydrogène, 2, 24.
 TÉRÉBIQUE (Acide). Form., 2, 44.
 TÉRÉPHTALIQUE (nitrite). Format., 2, 573.
 TERPÈNES, 1, 115.
 — Dérivés des essences d'angéliques; combin. propr., chlorhydrates, pouv. rot., act. polyméris. 1, 407-410.
 TÉTRAOXIDIPHÉNYLMÉTHANE, 1, 74.
 TÉTRAZONE. Form. Propr., 2, 458.
 TÉTRIQUE (Acide). Nouv. proc. de prépar. propr., 2, 187; sels, constit., 2, 191.
 TÉTROL-CYANURAMIDE. Act. de potas. Alcool, 1, 459.
 TÉTROLURÉE. Prépar. Propr. Act. d' AzH^+ , 1, 458.
 TÉTROLURÉTHANE. Prépar. Propr. Act. d' AzH^+ , 1, 457.
 THALLIUM. (Phosphates de), 1, 65.
 THÉOBROMINE. Act. des alcalis. Combin. métall., 2, 563.
 — Prépar. Propr. Sels. Act. d' HCl , de CH^+I , de BaO , de Br , d' AzO^+H^+ , de CrO^+H^+ , 2, 379, 380.
 THERMIQUES (Constantes de substitution), 1, 390-393. Chal. de combin. de quelques sulfures et cyanures. 391. — De quelques carbonates, phénates, et formiates, 392-393.
 — (Données). Relat. numér. entre ces données, 1, 384-390. Chal. dég. lors de la substit. d'un métal à un autre (Zn, Cu) (Zn, Cd) (Zn, Pb), 384-385. Chal. de combin. des principaux sels de K et Na dissous. Tables des constantes thermiques de substitution de K, 386. — Chal. de combin. de SO^+Mg , Zn , Cl^+ , SO^+Cu , Li^+S , $(AzO^+)^+Cd$, Sr , Br , Ca^+ , $(C^+H^+O^+)^+Mn$, etc., 387, 388. Chal. de combin. théoriques de quelques acétates, formiates, nitrates, 1, 389.
 — (Recherches). Sur solut. aq. d'ac. salicy. à l'état solide et liquide, 2, 25, 26.

- THERMOMÈTRE** (à enveloppe prismatique), 1, 145.
 — (A air), nouveau; 1, 208.
 — (A mercure). Calibrage, 1, 198; valeur du degré, 198; dépression du zéro, 201. — Son élévation, 203; Indications: leur transformation, 278, 279 283, 284.
THERMOMÈTRES (Prépar. des).
 — (A échelle limitée), 1, 279, 281.
 — Cause de la formation de bulles d'air dans les — 285, 286. — Influence de la pression sur les —, 287.
THERMOMÉTRIQUES (Mesures), 1, 196, 206, 277, 289.
THIO-ACÉTIQUE (Acide). Act. sur sulfocyanate d'éthyle, 1, 124.
THIO-ACÉTONE (DUPLO). Constit. Act. de l'hydroxylamine, 2, 565.
THIOCARBANILIDE. Dédoublément, 1, 212.
THIOCARBOTOLUIDE. Dédoublément, 1, 212.
THIONYLE (Chlorure de). Act. sur Sb, sur mercure-phényle, sur mercure-dinaphtyle, sur ac. organiques, act. de la chal., 2, 534.
THIOPHTALURIQUE (Acide). Prépar. Propr. Sels. Act. de Cu, 1, 173.
THIO-URAMIDO-BENZOÏQUE (Acide). Voy. AC. BENZOÏQUE.
THORIUM. Séparat. du lanthane et du didyme, 1, 152. — prépar., propr. équival. forme cristall., chal. spécifique, atomicité, 1, 515, 518.
 — (Sulfates de). Hydrates, solubilité de ces sels, 2, 98.
THYMOL (Nouv. isomère du), 2, 320.
THYMOLACTIQUES (Acides). Prépar., et propr., 1, 87.
THYMOLS (Naturel et artificiel). Act. de l'ac. α -chloropropionique, 1, 87.
THYMOQUINONE. Act. de la phénylhydrazine, 2, 481.
 — (Oxy et dioxo). Form. Propr., 2, 490 et 491.
TITANE. Recherche et dosage, 1, 546; — (Oxyde supérieur du). Prépar., 1, 322.
TITANIQUE (Acide). Act. de H^2O^2 , 1, 322.
TOLUÈNE. Form., 1, 306. 2, 24.
 — (Hydro). Form., 2, 24.
 — (Diéthyl). Form. 2, 25.
 — (misobutyl). Oxydat. par AzO^3H étendu et par CrO^3H^2 , 2, 311.
 — (Dinitro) symétrique, 1, 45.
 — (Dinitro). Combin. avec naphthaline, 1, 666.
 — (Oxalyldiamido). Form. Constit. Propr. Sels, 1, 461.
TOLUÈNE - DISAZO - PHÉNOL. Prépar. Propr. Constit., 2, 220.
TOLUÈNE-méta-DISULFONIQUE (Acide). Form. Constit. Fusion potassique, 1, 471.
TOLUÈNE-SULFONIQUE (Acide bromo). Act. de KHO, 1, 471.
 — (Acide chloro), 1, 472.
TOLUÈNES (nitro). Oxydat. par ferricyanure de K, 2, 90.
 — (α , β , γ trinitro). Propr. Forme cristall. Act. d' AzH^3 , de l'aniline. Combin. avec naphthaline, 1, 666.
 — (Dioxy). Prépar. Propr. Constit. Isoméris. Réaction, 1, 468. 472.
TOLUÈNE-SULFAMIDE. Prépar. Propr. Oxydat., 2, 311, 312.
p-TOLUÈNE-SULFONATE (de Ba). Compos. Forme cristall., 2, 311.
TOLUHYDROQUINONE. Act. de l'aniline et de la paratoluidine, 1, 163.
TOLUIDE Ethylisothiacéortho et para. Form. Propr., 2, 207.
TOLUIDINE. (Nitrooxaly). Form. Constit. Act. des réducteurs, 1, 461.
 — (Méтанитropara). Act. de l'ac. oxalique, 1, 461.
 — (Méta). Prépar., 2, 154, 155.
 — (Benzylène-ortho). Prépar. Constit. Décomposit. ignée, 1, 530.
 — (Orcine-azo), 1, 162.
 — (Nitro). Symétrique. Prépar. Propr. Sels, 1, 46.
 — (o-Dinitro), 1, 44.
TOLUIDINES. Act. sur quinone, 1, 479.
 — (dinitro) Format. Propr., 1, 665.
 — (mono et diéthylortho). Prépar. Propr., 2, 667.
 — (nitro) dérivées du dinitrotoluène liquide. Prépar. Propr. Séparat. Constitut. Dériv. Benzoylés, 1, 529.
 — (dinitro), 1, 44.
TOLUIDINES SUBSTITUÉES, 1, 468, 472 et 529.
 — (Méтанitroortho). Prépar. Constit., 468. — Act. des réduc., dér. amidé, 469.
 — (Orthonitroparoxy). Prépar. Propr. Réduction, 469.
 — (Méтанitroparoxy), 470.
 — (Dinitro). Constit. Réactions, 470.
 — (Méтанitrométoxy), 470.
 — (Métamidométoxy), 471.
 — (Méta dibromo). Act. de KHO, 471.
 — (Métabromométoxy). Form. Act. des alcalis, 471.
 — (Dinitro). Liquide. Réduction par $(AzH^3S, 1, 529)$.
 — (mononitroortho). Prépar., 468.
 — (méтанitroortho). Act. d' AzO^3H , 468.
 — (orthonitropara), 469.
 — (méтанitropara), 469.

- (*paradinitro*), 470.
- (*metanitrométa*), 470.
- (*metabromométa*). Act. d'AzO²H, 471.
- TOLUIDIQUE (Acide *nitrooxaly*). Form. Constit. Ether éthylique. Sels, 1, 461.
- réduction, 462.
- (acide *anhydroamidoxaly*). Prépar. Propr. Constit. Sels, 462.
- TOLUIDIQUE (Ac. *anhydramidoxaly*). Dérivés. Prépar. Propr., 1, 482.
- TOLUIDOPROPIONIQUES (Dérivés), 1, 356, 358.
- (*nitriles α-para et ortho*).
- (*amides et acides α para et ortho*). Prépar. Propr.
- TOLUILACÉTIQUES (Acides *ortho, para-méta*). Prépar. Propr. Sels, 1, 131.
- TOLUIQUE (*Fuo*). Acide. Prépar. Propr. Ether, dér. chloré bromé iodé. 1, 83, 85.
- (Acide *ortho-β-oxynaphtoy*). Form. Propr. 2, 144.
- (Acide *méta*). Form., 1, 160.
- (*Parabromo-α*) (Acide). Form. Propr. Act. de CrO²H², 1, 236.
- (*xylyl*) (Acide). Voy. XYLTO-LUIQUE.
- TOLUNITRILES. Form., 2, 573.
- TOLUQUINONANILIDE (*Dianilido*). Form. Propr. Sels, 2, 480.
- (*anilidéthoxy*). Dér. oxyméthyle, hydroxylé. Form. Propr. Sels, 2, 480, 581.
- TOLUQUINONE. Act. de l'aniline, 2, 479, 481. — Act. de la phénylhydrazine, 2, 481.
- (*mono, di, trianilido*). Propr. Prépar., 2, 479, 481.
- (*anilidoxy*). Propr. Prépar., 2, 479, 481.
- (*dioxy*). Propr. Prépar., 2, 479, 481.
- (Act. de l'orthonitraniline, de SO²H². Polymère. Propr. de ce polymère. Sa transformation en hydroquinone, 1, 164.
- Act. de Br, 1, 465. — Dér. tribromé. Form. Propr. Act. de SO² (Voy. HYDROTOLUQUINONE). Act. de l'aniline. Constit. Dér. dibromé. Propr., 1, 466, 468.
- TOLUYLENE-DIAMINE, transformat. en amido-crésol et en γ-orcine, 1, 464.
- Dér. monoacétylé, sa Constit. Act. d'AzO²H 1, 465.
- m-TOLYLISOBUTYRIQUE (Acide). Constit., 2, 311.
- TOPINAMBOURS (Flegmes de). Electrolyse, 1, 633.
- TOURBES (*Hydrocarbures* des), 2, 304.
- TOURMALINE CHROMIQUE. État naturel. Propr. Anal., 2, 293.
- TOURTEAUX (de sésame). Albuminoïdes y contenus, 1, 673.
- TRANSPOSITION MOLÉCULAIRE déterminée par un anhydride, 2, 391.
- TRIACÉTONALCAMINE. Sels. Constit. Act. de SO²H², 2, 392. — Constit., 2, 484. — Act. des iodures alcooliques, 2, 485.
- TRIACÉTONINE. Prépar. Propr. Sels. Constit. Act. d'AzO²H, 2, 485.
- TRIACÉTONE-MÉTHYLALCAMINE. Form. 2, 485.
- TRIBROMHYDRINE MÉSYTYLÉNIQUE. Prépar. Propr., 2, 316.
- TRICHLORACÉTAMIDE. Act. de Cl, 1, 68.
- TRICHLORACÉTIQUE (*Chloramide*), 1, 68.
- TRICHLORHYDRINE. Act. sur triéthylamine, 1, 521.
- TRICHLOROBUTYLIQUE (Alcool). Form. Propr. Ethers, 1, 37.
- TRICHLOROLACTIQUE (Amide). Act. de Cl humide, 1, 69.
- TRIÉTHYLAMINE. Act. sur trichlorhydrine et sur α et β-glycides, 1, 521.
- TRIMELLIQUE (Acide *sulfamine*). Form., 2, 142.
- (acide *sulfo*). Form. Sels, 2, 142.
- (acide *oxy*). Form. Propr. Sels, 2, 142.
- TRIMÉTHYLBENZINE (Troisième). Prépar., 1, 127.
- TRIMÉTHYLCARBINOL. Densité de vap., 1, 457.
- TRIMÉTHYLENE (Bromure de). Act. de H²O, d'AzH³ alcool, 1, 448.
- (Bromure de). Act. sur *sodium-acétyl-acétate d'éthyle*, 2, 46.
- TRIMÉTHYLÉNIQUES (Bases). Prépar. Compos. Sels, propr., 1, 448.
- Bromhydrine et cyanhydrine). Prépar. Propr., 1, 67.
- TRINITROCRÉSYLOL. Form., 1, 92.
- TRINITROMÉTA-CRÉSYLLOL. Propr., 1, 91.
- TRINITRONAPHTALINE. Form., 1, 45.
- TRINITRONAPHTYLAMINES. Form. et propr., 1, 44.
- TRINITRO m TOLUIDINE. Prépar. et propr., 1, 92.
- TRIPHÉNYLMÉTHANE (Dérivés violets du), 2, 387, 388.
- o-TRIPHÉNYLIQUE (Formiate). (Voy. FORMIATE.)
- TROPIDINE (*Hydro*), Form. Propr. Sels, Constit., 2, 343.
- TROPINE. Act. de Ph+HI, 2, 343.
- TUNGSTÈNE MÉTALLIQUE. Alliages et carbures de ce métal; produit, 2, 400.

TUNGSTIQUES (Combinaisons). Leur réduction, **2**, 368.
TUNGSTOBORATES. Isomorph. avec les métatungstates, **1**, 13.
TUNGSTOBORIQUE (Acide). Isomorphisme avec acide silicotungstique, **1**, 13.
TRYOSINE. Produite dans altér. de la caséine du lait, **1**, 557.
 — Oxydat. en milieu alcalin, **1**, 615.

U

ULMIQUES (Composés). Voy. **SACCULMINE** et acide **SACCULMIQUE**.
UNITÉS GERBER, **1**, 566.
UNITÉS PHILOTACTIQUES, **1**, 566.
URAMIDO-BENZOÏQUE (Acide). Voy. **ACIDE BENZOÏQUE**.
URANATES CRISTALLISÉS. Product. par voie sèche, **1**, 520.
 — **ALCALINS**. Prépar. formes cristallines. Propr. **1**, 599-601.
URANE (Solutions réduites d'). Spectres, **1**, 600.
URANEUX (Sels). Réactions, **1**, 601.
URANIUM (*Tri* et *tétra-bromures* d'). Prépar. Propr., **1**, 601.
URANOSO-URANIQUE (Hydrate). Form., **1**, 601.
URANYLE (Sels d'). Réduct., **1**, 600.
URÉE. Form. **1**, 340, **2**, 42. — Action sur glycocole, **1**, 457.
 — *o-oxyphényl*. Form. Propr., **2**, 91.
 — *p-oxyphényl*. Form. Propr., **2**, 92.
 — (*méthyl*). Prépar. Propr. Action d' AzO^{H} anhydre, **2**, 541-542.
 — (*diméthyl*). Prépar. Propr. Action d' AzO^{H} anhydre, **2**, 541-542.
 — (*diéthyl*). Prépar. Propr. Action d' AzO^{H} anhydre, **2**, 541-542.
 — (*dicrésyl-oxyéthylène*). Format. **2**, 140.
 — (*malonyl*). Dér. mono et di-argent. Prépar. Propr. **2**, 151.
URÉE QUINOLEÏQUE. Format. Propr., **2**, 459.
URÉO-DIBENZOÏQUE (Acide). Form. **1**, 338 et 340.
URÉTHANE (*nitrophényléthyl*). Form. Propr. **2**, 337.
 — (*phénylmonosulfo-métanito*). Format. Propr. **1**, 669.
URINES (normale et pathologique), **1**, 615-619. Transform. dans les-, sous l'influence de la bromo-benzine, **1**, 557.
URIQUE (Acide). Synth., **1**, 457. — Oxydat en milieu alcalin, **1**, 615.

UROROSÉINE. Prés. dans les urines patholog., recherche. Propr. Action des alcalis, des acides, spectre d'absorption, **1**, 618.
UROXANIQUE (Acide). Form. **1**, 615.
USNANILME. Prépar. Propr. **1**, 188.
USNÉOL. Form. Propr. dér. acétyl., **1**, 187.
USNÉTIQUE (Acide *pyro*). Form. Propr. act. du chlorure d'acétyle, **1**, 187.
USNÉTOL. Form. et Propr., **1**, 187.
USNIQUE (Acide). Dérivés, **1**, 186-188. — (*ac. pyro*). Form. **1**, 187.
USNOLIQUE (Acide). Prépar. Propr., **1**, 188.

V

VALÉRIANIQUE (Acide β -*méthyl*- γ -*oxy*). Form. sels, **2**, 123.
 — (γ -*isonitroso*). Acide. Format. sels. Propr., **2**, 447.
VALÉRYLE (Chlorure de). Action sur l'aldéh. ordin. et sur l'aldéh. benzoïque, **1**, 237.
VANADATES CRISTALLISÉS. Product. par voie sèche, **2**, 283.
VANADIUM. Prés. dans lessives de soude brute, **1**, 413.
VANILLÉINE (*pyrogallol*). Prép. Propr. **1**, 75.
 — (*phloroglucine*). Prép. Propr. **1**, 75.
VANILLINE. Constit. 298. Voy. **ISOVANILLINE**.
VANILLIQUE (*benzoyl*). Acide, **1**, 300.
VAPEUR D'EAU. Son influence sur l'explosion d'un mél. de CO et O, **1**, 209; sa chal. spécif., **1**, 271 et 273. — Act. sur CO sous l'infl. de la chal. et de l'effluve, **1**, 303.
VAPORISATION (des métaux dans le vide), **1**, 512.
VÉRATRIDINE. Compos. Propr., **2**, 246-247.
VÉRATRINE. Propr. Compos., **2**, 246-247.
VÉRATHOÏNE. Compos. Propr., **2**, 247.
VERRE SOLUBLE. Prépar. industr., **1**, 255.
VERT (de *diméthylphénylène*, **2**, 332).
VINASSES. Transform. en masse sèche; épaissement, **1**, 253-254.
VINS NATURELS (Analyse de), **2**, 347.
VINS (Mat. astringentes des). Leur dosage, **1**, 550.
VINS DE MARC (Compos. des), **1**, 551.
VIOLURIQUE (Acide). Propr.; dér. monoargent, **2**, 151-152.

- (*benzy*). Acide. Prépar. Propr., 2, 152.
 VITESSES (de propagation de la flamme dans mélanges gazeux explosifs), 1, 369. — Sa mesure par différ. méthodes, 1, 370. Pour les principaux mél. gaz. — Tableaux de ces — 1, 373-375.
 — de propagat. de la combust., 1, 572 et suiv.
 VOLUMES SPÉCIFIQUES des éléments dans composés liquides et solides, 2, 194-195.
 — Relation entre les — et les points d'ébull., 1, 209.

W

- WAGNÉRITES (*bromées* et *iodées*). Product., 2, 288.
 WITTHÉRITE. Reproduct., 1, 518; 2, 292.
 WOLLASTONITE. Reproduc., 2, 291.

X

- XANTHINE. Format., 2, 461.
 — Act; d'HCl, 2, 379.
 XÉRONIQUE (Acide). Prod. de décompos., act. du mél. chromique, 1, 140.
 XYLÈNE dér. de la colophane, 541.
 — (*méta*). Form. 1, 129.
 — (*para*). Dér. mononitré, act. de H., 1, 597.
 — (*di*). Prépar. Propr. Act. d'AzO^{II}, de CrO³, 1, 160.
 XYLÈNE-DISULFONÉ (Acide *azo*). Prépar. Prop., sels, 2, 139-140.
 XYLÈNE-SULFONÉS (Acides), 2, 139.
 — (ac. *amidométa*). Form., 2, 139.
 — (ac. *nitrométa*). Form. Réduction. Prépar. Prop., sels, 2, 139.
 XYLÈNES (isomériques), 1, 129-132.
 — (*o*, *m*, *p*). Dér. bromés éthers, 1, 131-132. — Action de SO^{III}, 1, 160.

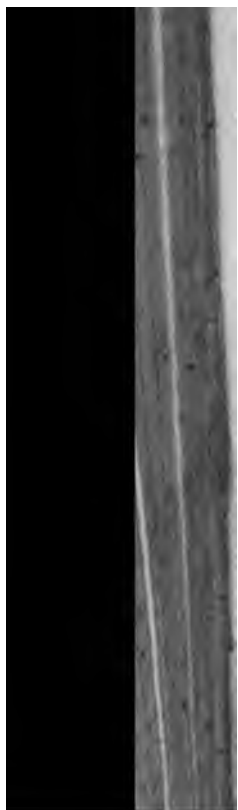
- XYLÉNOL (*para*). Dér. nitrosé, der. nitrés, sels, 1, 161.
 XYLIDINE COMMERCIALE. Act. de HBr, 1, 667. Dér. *diméthylés*, constit. et propr., 1, 668. — *Chlorhydrate*. Act. de l'alc. méthylique, 1, 604. — Combin. avec acroléine, act. de la chal., 1, 609.
 XYLIDIQUE (Acide *sulfamine*). Prépar. Prop., 2, 141; oxydat., 141.
 — (acide oxy). Prépar., Prop., 2, 141.
 XYLILIQUE (Alcool *méta*). Préparat. Prop., 1, 132.
 XYLIQUE (Acide). Form. Prop., 2, 141.
 XYLYL-TOLUIQUE (Acide). Form., 1, 160.

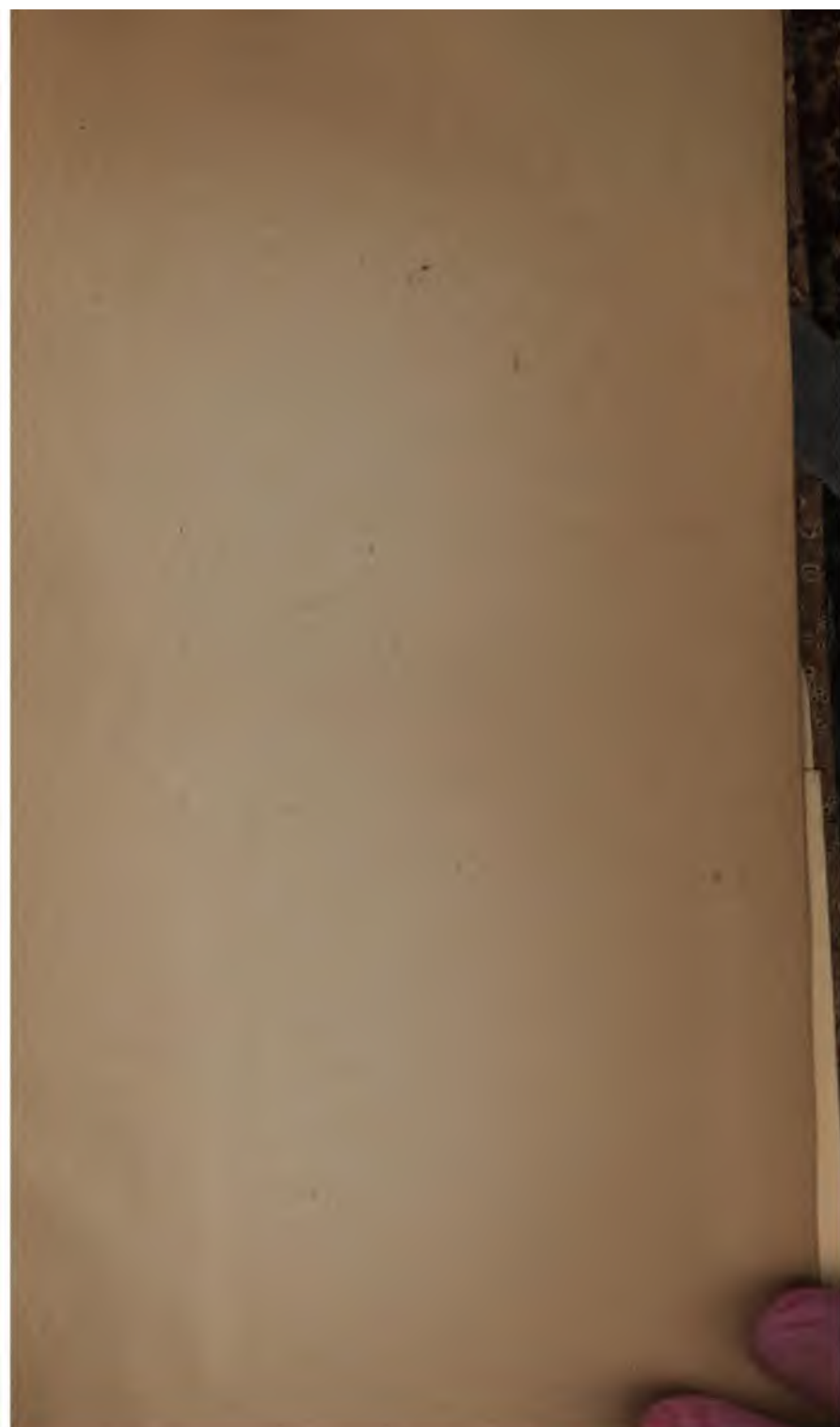
Y

- YTTRIA (Azotate d'). Action de l'ac. oxalique, 1, 121. — Séparat. d'av. le didyme, 1, 121.
 YTTRIUM. Poids atomique sulfate, 1, 121.

Z

- ZINC (Poudre de). Mél. avec S; inflamm. de ce mél. 1, 211. — Action de CS², de H et CS² en vapeur, de CS² en vap., d'AzH³. Propr. désulfurants, 1, 212. — Action sur mél. de chlor. d'acétyl et d'aldéhyde benzoïque, 1, 237. — *bromures ammoniacaux* et *oxybromures* de — 1, 398-401. — Action sur AzH⁴Cl, 1, 650. Sép. d'av. Cu par H²S, 2, 351.
 ZINC-CUIVRE (Pilo). Emploi dans l'électrolyse des flegmes, 2, 627.
 — (couple). Form., 1, 629.
 ZINC-ÉTHYLE. Act. sur phényl-chloroforme, 2, 85.
 — Act. sur amines et phosphines, 1, 582. — Act. sur amides grasses et aromatiques, sur diamides, 1, 647.









CHEMISTRY

STANFORD UNIVERSITY LIBRARY
Stanford, California

X

v.39-40
1883

Not To Be Taken
From Library

